



**Estefânia Souza de Moraes Gameiro Ferreira**  
Licenciada em Engenharia de Materiais

## **Produção de arames de Ni-Ti com gradiente funcional**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Doutor Francisco Manuel Braz  
Fernandes, Professor Associado com Agregação, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Alexandre José da Costa Velhinho  
Arguente: Prof. Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva  
Vogal: Prof. Doutor Francisco Manuel Braz Fernandes



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2018**



**Estefânia Souza de Moraes Gameiro Ferreira**

Licenciada em Engenharia de Materiais

## **Produção de arames de Ni-Ti com gradiente funcional**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Doutor Francisco Manuel Braz  
Fernandes, Professor Associado com Agregação, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Alexandre José da Costa Velhinho

Arguente: Prof. Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva

Vogal: Prof. Doutor Francisco Manuel Braz Fernandes



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2018**



### **Produção de arames de Ni-Ti com gradiente funcional**

Copyright © Estefânia Souza de Moraes Gameiro Ferreira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador, o Professor Doutor Francisco Manuel Braz Fernandes por me receber de braços abertos em seu programa de estágio no qual me despertou interesse desde o primeiro momento. E pela orientação ao longo desta dissertação.

Ao meu “co-orientador” o Mestre em Engenharia de Materiais Edgar Alexandre Freitas Camacho por toda a paciência e tempo despendido para me ajudar em tudo o que precisei.

À Doutoranda Patrícia Freitas Rodrigues, por me ter ajudado a passar a fatídica e insistente Química Orgânica, pela amizade e apoio ao longo da minha vida acadêmica e pessoal. Muito obrigada pela paciência com as minhas histórias e confusões e por também me ajudar imenso ao longo desta dissertação.

À Mestre em Engenharia de Materiais Andreia Alexandra de Sousa Lopes pela amizade, pela companhia e por me deixar esconder no laboratório de Cerâmicos por alguns dias.

À Mestre em Conservação e Restauro Fernanda Barroso Bruno de Carvalho por sempre me lembrar que existem 7 Bilhões de pessoas no mundo e não estou sozinha.

Aos professores do departamento de Ciências dos Materiais, gostaria de agradecer todo o conhecimento transmitido ao longo destes 5 intensivos anos de curso.

Agradeço à instituição FCT/UNL, ao DCM, ao CENIMAT pela disponibilização das instalações e dos equipamentos para a concretização deste trabalho.

Agradeço ao Professor Telmo Santos e ao Doutorando Patrick Inácio pela elaboração dos tratamentos localizados nas instalações da UNIDEMI.

Aos meus amigos, Diogo Castro e João Moura que desde o dia 0 de curso estamos a construir esta amizade que com certeza levarei comigo por todos os caminhos desta vida. Obrigada pelo apoio, paciência, conselhos, companhias a espera do Fertagus no Pragal, pelos abraços, pelos ombros amigos, pelas brincadeiras e risadas. Por tudo mesmo! Desejo que esta amizade e a nossa sincronia nunca desapareça.

Deixando o mais importante para o fim, agradeço à minha família ao apoio e carinho incondicional nos meus dias de mais stress, bem como a disponibilidade de ótimos lugares de estudo para desenvolver este trabalho.

Pai, muito obrigada por ser sempre o meu farol no qual eu posso sempre me guiar por mais revoltos que os mares estejam.

Mãe, obrigada por me apoiar em tudo como só você sabe fazer e estar sempre do meu lado para ouvir as minhas reclamações sobre estar exausta, entre outras coisas. Mãe, meu aconchego, meu colo, minha companheira de risadas, meu tudo!

Marina, obrigada pela companhia nos dias de trabalho na M Gameiro *Kids* com direito a lanchinhos e pausas. Obrigada pelo apoio de sempre querer que eu seja o melhor que posso ser. Obrigada por tudo!

Isadora, obrigada por ser quem você é! Aquela pessoa que me acalma e me põe nos eixos nos meus dias mais stressantes e desesperadores. Obrigada por toda a ajuda na formatação deste trabalho e pela companhia na mesa de jantar! Marina e Isadora, vocês são mais do que minhas irmãs, vocês são as minhas melhores amigas, as melhores que eu poderia ter. Por todas as ruas que a vida me levar, por todos os mares que eu navegar e pelo céu que eu voar: estarei bem desde que eu esteja de mãos dadas com vocês. Amo vocês!

Pai, Mãe, Marina e Isadora vocês são o meu porto seguro, para aonde eu sempre quero voltar independente de onde a minha vida me levar. Vocês são a minha base, o meu calor, a minha essência. Muito obrigada por tudo! Sou eternamente grata por tudo o que vocês me puderam proporcionar. Amo muito vocês incondicionalmente!





## **Resumo**

As ligas de Ni-Ti possuem características de superelasticidade e o efeito memória de forma. Este conjunto de comportamentos torna esta liga cada vez mais atrativa, possuindo várias aplicações como em medicina e aeronáutica, entre outras.

Contudo, de modo a mudar a gama de temperaturas de transformação nesta liga, são efetuados tratamentos térmicos. A realização destes tratamentos de forma local permite a obtenção de um gradiente funcional, o que viabiliza novas aplicações. Este trabalho tem como objetivo a caracterização do gradiente funcional obtido num arame de uma liga de Ni-Ti, rica em níquel.

Foram realizados tratamentos térmicos localizados por efeito de Joule. Para estes tratamentos variou-se a temperatura bem como o tempo de tratamento. As temperaturas utilizadas foram 300 °C, 350 °C, 400 °C, durante 10 e 30 minutos

Foram realizadas simulações de tratamentos de envelhecimento no DSC para a compreensão dos mecanismos em jogo e efeitos nas temperaturas de transformação. Para estes envelhecimentos foram utilizadas temperaturas de 300 °C/30 min e 400 °C/30 min e foram analisadas as influências dos mesmos nas temperaturas de transformação.

Em conjunto com estes tratamentos, foram realizados ensaios de tração de modo a averiguar a influência dos tratamentos na deformação/recuperação da amostra. Estes estudos foram complementados por ensaios de DRX para complementar a análise térmica de modo a determinar as fases existentes no material com os tratamentos térmicos localizados.

**Palavras-chave:** Gradiente Funcional, Liga de Ni-Ti, Caracterização Térmica e Mecânica.



## **Abstract**

The Ni-Ti alloys have superelastic characteristics and the shape memory effect. This set of characteristics makes this alloy more and more attractive, possessing several applications as in medicine, aeronautics, among others.

However, in order to change the temperature range of phase transformations in this alloy, heat treatments are carried out. The realization of localized treatments allows the achievement of a functional gradient, which makes possible new applications. The purpose of this work is to characterize the functional gradient obtained in a wire of a nickel-rich Ni-Ti.

Thermal localized treatments were performed by Joule effect heating. For these treatments the temperature and the treatment duration were varied. The temperatures used were 300 ° C, 350 ° C, 400 ° C for 10 and 30 minutes

Aging treatments were simulate in the DSC for the understanding of the mechanisms in play and their influence on the transformation temperatures. Aging temperature/time of 300 °C / 30 min and 400 °C / 30 min were used and their influences on the transformation temperatures was analyzed.

In conjunction with these treatments, tensile tests were performed in order to ascertain the influence of the treatments on the deformation / recovery of the sample. These studies were complemented by XRD tests to complement the thermal analysis in order to determine the phases in the material after the localized heat treatments.

**Key words:** Functional Gradient, Shape Memory Alloy, Thermal and Mechanical Characterization.



# Índice

Agradecimentos.....	vi
Resumo .....	viii
Abstract.....	x
Índice de Figuras .....	xvi
Abreviaturas .....	xviii
Capítulo 1 – Introdução .....	1
1.1– Liga de Ni-Ti .....	1
1.2 – Tratamentos .....	2
1.2.1 – Tratamentos Térmicos e Mecânicos .....	2
1.3 – Gradiente Funcional .....	3
1.4 – Difração de Raios-X .....	4
Capítulo 2 – Materiais e Métodos.....	5
2.1– Materiais .....	5
2.2 – Métodos.....	5
2.2.1 – Tratamentos Localizados .....	5
2.2.2 – Tratamentos Térmicos .....	5
2.2.2.1 – Recristalização (Forno Convencional/Mufla) .....	5
2.2.2.2 – Solubilização (Forno Tubular a Vácuo) .....	5
2.2.3 – Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	5
2.2.3.1 – Ensaio de Caracterização das temperaturas de transformação .....	6
2.2.3.2 – Simulação de tratamentos por envelhecimento e Rampas de Aquecimento.....	6
2.2.4 – Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X (DRX) .....	7
2.2.5 – Caracterização Mecânica.....	8
2.3 – Nomenclatura .....	8
Capítulo 3 – Resultados e Discussão .....	9
3.1 – Amostra no seu estado de partida e com tratamento térmico a 500 °C/30 min e 850 °C/30 min	9
3.1.1 – Envelhecimentos a 300 °C/30 min e 400 °C/30 min .....	12
3.1.1.1 – Envelhecimento a 300 °C durante 30 minutos .....	14
3.1.1.2 – Envelhecimento a 400 °C durante 30 minutos .....	14
3.2 – Tratamentos Localizados .....	14
3.2.1 – Tratamentos a 300 °C .....	15
3.2.2 – Tratamentos a 350 °C .....	19
3.2.3 – Tratamentos a 400 °C .....	21
3.2.4 – Tratamentos localizados com duração de 10 minutos .....	22
3.2.5 – Tratamentos localizados com duração de 30 minutos .....	24
Capítulo 4 – Conclusão e Trabalho Futuro .....	27
Capítulo 5 – Referências .....	29
Anexos.....	31



## Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Nomenclatura para cada tipo de tratamento.....	8
Tabela 3.1 – Temperaturas de transformação da amostra Euroflex_0,4_AR. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.....	9
Tabela 3.2 – Temperaturas de transformação da amostra Euroflex_0,4_500C30. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.....	10
Tabela 3.3 – Temperaturas de transformação da amostra Euroflex_0,4_850C30. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.....	11
Tabela 3.4 - Temperaturas de transformação da amostra Euroflex_0,4 após tratamento de térmico após o tratamento de envelhecimento a 300 °C e 400 °C durante 30 minutos. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.....	13
Tabela 3.5 – Temperaturas de transformação da amostra Euroflex_0,4 após tratamento de solubilização após o tratamento de envelhecimento a 300 °C e 400 °C durante 30 minutos. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.....	14
Tabela 3.6 – Temperaturas de transformação das amostras como recebida (AR), e com tratamentos localizados a 300 °C durante 10 e 30 minutos. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.....	16
Tabela 3.7 - Temperaturas de transformação das amostras como recebida (AR), e com tratamentos localizados a 350 °C durante 10 e 30 minutos. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.....	21
Tabela 3.8 - Temperaturas de transformação das amostras como recebida (AR), e com tratamentos localizados a 350 °C durante 10 e 30 minutos. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.....	22
Tabela 3.9 - Temperaturas de transformação das amostras como recebida (AR), e com tratamentos localizados durante 10 minutos, para as temperaturas de 300 °C, 350 °C e 400 °C. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.....	23
Tabela 3.10 - Temperaturas de transformação das amostras como recebida (AR), e com tratamentos localizados durante 30 minutos, para as temperaturas de 300 °C, 350 °C e 400 °C. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.....	24
Tabela 4.1 – Valores de deformação irrecuperável, tensão máxima e energia absorvida/ciclo para todas as amostras .....	27





## Índice de Figuras

Figura 1.1- Diagrama de fase da liga de NiTi adaptado de [2].	1
Figura 1.2 - Correlação das temperaturas de transformação com o tratamento mecânico a que foi solicitado [8].	2
Figura 1.3 - Esquema da influência da temperatura e tensão na fase e comportamento da liga, adaptado de [8].	2
Figura 1.4 - Diagrama TT de uma liga de Ni-Ti rica em Níquel, adaptada de [12].	2
Figura 1.5 - Curva de tensão-extensão de uma liga de Ni-Ti superelástica, adaptada de [4].	2
Figura 1.6 - Esquema representativo do Tratamento localizado por efeito de Joule com o perfil de temperaturas esperado (Adaptado de [6] e [3]).	4
Figura 1.7 – Esquema representativo dos ângulos azimutais durante o ensaio de tração.	4
Figura 2.1 – Diagrama de temperatura em função do tempo para o ciclo de caracterização.	6
Figura 2.2 - Esquema representativo do ensaio de simulação dos tratamentos de envelhecimento no DSC de temperatura em função do tempo. <b>CT0</b> representa o primeiro ciclo de caracterização da amostra no seu estado de partida, <b>H1</b> corresponde à rampa de aquecimento até ao patamar isotérmico <b>TI</b> e, por fim, <b>CT1</b> é referente ao ciclo de caracterização após o tratamento de envelhecimento. A curva representada a traço contínuo diz respeito ao tratamento de envelhecimento a 400 °C/30 min e a curva a tracejado corresponde ao tratamento de envelhecimento a 300 °C/30 min.	7
Figura 2.3 - Esquema representativo do ensaio no DSC de temperatura em função do tempo. <b>CT0</b> representa o primeiro ciclo de caracterização da amostra no seu estado de partida, <b>R1</b> a primeira rampa de aquecimento, <b>CT1</b> primeiro ciclo de caracterização após a primeira rampa, <b>R2</b> segunda rampa de aquecimento e <b>CT2</b> o terceiro ciclo de caracterização após a segunda rampa.	7
Figura 2.4 - Nomenclatura utilizada nesta dissertação.	8
Figura 3.1 – Curvas de DSC da amostra Euroflex_0,4_AR. Primeiramente (A) ciclo de caracterização térmica da amostra no seu estado de partida, (B) Rampas de aquecimento, sendo <b>R1</b> a primeira rampa e <b>R2</b> a segunda rampa de aquecimento até 500 °C a que a amostra foi submetida e (C) os ciclos de caracterização da amostra no estado de partida ( <b>CT0</b> ), ciclo de caracterização da amostra após a primeira rampa de aquecimento ( <b>CT1</b> ) e ciclo de caracterização da amostra após a segunda rampa de aquecimento ( <b>CT2</b> ).	9
Figura 3.2 – Temperaturas de transformação da amostra Euroflex_0,4_AR.	9
Figura 3.3 - Resultados referentes aos ensaios de tração da amostra no seu estado de partida. Em a) está representada a curva de tração da amostra e em b) se encontram representadas as curvas de tensão máxima (curva a azul) e a respectiva deformação irrecuperável (curva a vermelho).	10
Figura 3.4 - Curvas de DSC da amostra Euroflex_0,4_500C30. Primeiramente (A) ciclo de caracterização térmica da amostra no seu estado de partida, (B) Rampas de aquecimento, sendo <b>R1</b> a primeira rampa e <b>R2</b> a segunda rampa de aquecimento a que a amostra foi submetida e (C) os ciclos de caracterização da amostra no estado de partida ( <b>CT0</b> ), ciclo de caracterização da amostra após a primeira rampa de aquecimento ( <b>CT1</b> ) e ciclo de caracterização da amostra após a segunda rampa de aquecimento ( <b>CT2</b> ).	10
Figura 3.5 - Temperaturas de transformação da amostra Euroflex_0,4_500C30.	11
Figura 3.6 - Curvas de DSC da amostra Euroflex_0,4_850C30. Primeiramente (A) ciclo de caracterização térmica da amostra no seu estado de partida, (B) Rampas de aquecimento, sendo <b>R1</b> a primeira rampa e <b>R2</b> a segunda rampa de aquecimento a que a amostra foi submetida e (C) os ciclos de caracterização da amostra no estado de partida ( <b>CT0</b> ), ciclo de caracterização da amostra após a primeira rampa de aquecimento ( <b>CT1</b> ) e ciclo de caracterização da amostra após a segunda rampa de aquecimento ( <b>CT2</b> ).	11
Figura 3.7 – Temperaturas de transformação da amostra Euroflex_0,4_850C30.	12
Figura 3.8 – Curvas de DSC referentes ao tratamento térmico de envelhecimento a 300 °C/30min (A) e 400 °C/30 min (B) da amostra tratada termicamente no forno durante 500 °C/30 min e (C) Patamar isotérmico de ambos os tratamentos de envelhecimento.	13
Figura 3.9 – Curvas de DSC referentes ao tratamento térmico de envelhecimento a 300 °C/30min (A) e 400 °C/30 min (B) da amostra tratada termicamente no forno durante 850 °C/30 min e (C) Patamar isotérmico de ambos os tratamentos de envelhecimento.	13
Figura 3.10 - Ensaio Sscan das amostras tratadas localmente.	15
Figura 3.11 – Ensaio referente à amostra tratada localmente a 300 °C durante 10 minutos. 1- Curva de caracterização térmica, para determinação de temperaturas de transformação, 2- Curva de tração, 3- Curva de tensão máxima e deformação irrecuperável, em função do número de ciclos e 4 – Curva de andamento da energia absorvida por número de ciclo.	16

Figura 3.12 – Temperaturas de transformação das amostras tratadas térmicamente a 300 °C durante 10 e 30 minutos. ....	16
Figura 3.13 - Ensaios referentes à amostra tratada localmente a 300 °C durante 30 minutos. 1- Curva de caracterização térmica, para determinação de temperaturas de transformação, 2- Curva de tração, 3- Curva de tensão máxima e deformação irreversível, em função do número de ciclos e 4 – Curva de andamento da energia absorvida por número de ciclo. ....	17
Figura 3.14- Análise de DRX, Cyclestep, por radiação de sincrotrão <i>in situ</i> durante o teste de tração do fio de Ni-Ti com gradiente funcional. ....	18
Figura 3.15 – Difractogramas dos ensaios Cyclestep para a amostra Euroflex_0,4_AR_TL_300_10. Sendo <b>A</b> referente à orientação Phi 0 e <b>B</b> à orientação Phi 90. ....	19
Figura 3.16 - Ensaios referentes à amostra tratada localmente a 350 °C durante 10 minutos. 1- Curva de caracterização térmica, para determinação de temperaturas de transformação, 2- Curva de tração, 3- Curva de tensão máxima e deformação irreversível, em função do número de ciclos e 4 – Curva de andamento da energia absorvida por número de ciclo. ....	20
Figura 3.17 - Ensaios referentes à amostra tratada localmente a 350 °C durante 30 minutos. 1- Curva de caracterização térmica, para determinação de temperaturas de transformação, 2- Curva de tração, 3- Curva de tensão máxima e deformação irreversível, em função do número de ciclos e 4 – Curva de andamento da energia absorvida por número de ciclo. ....	20
Figura 3.18 - Ensaios referentes à amostra tratada localmente a 400 °C durante 10 minutos. 1- Curva de caracterização térmica, para determinação de temperaturas de transformação, 2- Curva de tração, 3- Curva de tensão máxima e deformação irreversível, em função do número de ciclos e 4 – Curva de andamento da energia absorvida por número de ciclo. ....	21
Figura 3.19 - Ensaios referentes à amostra tratada localmente a 400 °C durante 10 minutos. 1- Curva de caracterização térmica, para determinação de temperaturas de transformação, 2- Curva de tração, 3- Curva de tensão máxima e deformação irreversível, em função do número de ciclos e 4 – Curva de andamento da energia absorvida por número de ciclo. ....	22
Figura 3.20 – Curvas de tensão máxima e Deformação irreversível para as amostras tratadas localmente. A azul encontram-se as curvas para a amostra tratada a 300 °C, a verde a amostra tratada a 350 °C e a vermelho as curvas referentes a amostra tratada a 400 °C. Os três tratamentos foram efetuados durante 10 minutos. ....	23
Figura 3.21 – Curvas da energia absorvida em função do número de ciclos para as amostras tratadas a 300 °C/10 min (curva a azul), 350 °C/10 min (curva a verde) e 400 °C/10 min (curva a vermelho)..	24
Figura 3.22 - Curvas de tensão máxima e Deformação irreversível para as amostras tratadas localmente. A azul encontram-se as curvas para a amostra tratada a 300 °C, a verde a amostra tratada a 350 °C e a vermelho as curvas referentes a amostra tratada a 400 °C. Os três tratamentos foram efetuados durante 30 minutos. ....	25
Figura 3.23 - Curvas da energia absorvida em função do número de ciclos para as amostras tratadas a 300 °C/30 min (curva a azul), 350 °C/30 min (curva a verde) e 400 °C/30 min (curva a vermelho)..	25
Figura 1 - Exemplo de utilização do método das tangentes para a amostra Euroflex_0,4_AR_TL_300_10 .....	31
Figura 2 - Nome do ficheiro a ser utilizado no programa NETSCH PROTEUS THERMAL ANALYSIS. ....	31
Figura 3 – Ícone a clicar de modo a converter os eixos. ....	31
Figura 4 – Gráfico de energia em função do tempo (A). Gráfico de Energia em função da temperatura (B) .....	31
Figura 5 – Esquema representativo do 3º ponto. ....	32
Figura 6 - Ícones referentes ao <i>Onset</i> (A), <i>Peak</i> (B), <i>End</i> (C). ....	33
Figura 7 – Representação do <i>Onset</i> , com o cursor nas extremidades do pico de transformação. ....	33
Figura 8 - Representação do <i>Peak</i> , com o cursor nas extremidades do pico de transformação. ....	33
Figura 9 - Representação do <i>End</i> , com o cursor nas extremidades do pico de transformação. ....	34
Figura 10 – Esquema representativo da escolha dos ícones a desmarcar. ....	34
Figura 11 – Esquema representativo da conversão das curvas no DSC. ....	35
Figura 12 – Ícone a marcar. ....	35
Figura 13 – Esquema representativo do patamar isotérmico após a mudança do eixo de x para tempo (min).....	35

## Abreviaturas

- **Af** – Temperatura de fim da transformação em Austenite;
- **Ap** – Temperatura de pico de transformação em Austenite;
- **AR** – Material no estado “como recebido” (do inglês *as received*);
- **As** – Temperatura de início da transformação em Austenite;
- **B19'** – Martensite, estrutura monoclinica;
- **B2** – Austenite, estrutura de simetria cúbica;
- **CENIMAT** – Centro de Investigação de Materiais da FCT/UNL;
- **DRX** – Difração de Raios-X;
- **DSC** – Calorimetria Diferencial de Varredura (do inglês de *Differential Scanning Calorimetry*);
- **EMF** – Efeito de memória de forma;
- **H1** – Rampa de aquecimento anterior ao patamar isotérmico;
- **Mf** – Temperatura de fim de transformação em Martensite em arrefecimento;
- **Mp** – Temperatura de pico da transformação em Martensite em arrefecimento;
- **Ms** – Temperatura de início da transformação em Martensite em arrefecimento;
- **Ni-Ti** – Liga Binária Níquel-Titânio;
- **R** - Fase R, estrutura de simetria trigonal;
- **R1** – Primeira Rampa de Aquecimento;
- **R2** – Segunda Rampa de Aquecimento;
- **Rf** – Temperatura de fim da transformação da Austenite em Fase R em arrefecimento;
- **R'f** – Temperatura de fim da transformação da Martensite em Fase R em aquecimento;
- **Rp** – Temperatura de pico da transformação da Austenite em Fase R em arrefecimento;
- **R'p** – Temperatura de pico da transformação da Martensite em Fase R em aquecimento;
- **Rs** – Temperatura de início da transformação da Austenite em Fase R em arrefecimento;
- **R's** – Temperatura de início da transformação da Martensite em Fase R em aquecimento;
- **SE** – Superelasticidade;
- **SXRD** – Difração de Raios-X por Sincrotrão;
- **TTO** – Ciclo de caracterização na amostra no seu estado de partida;
- **TT1** – Ciclo de caracterização a seguir a primeira rampa de aquecimento;
- **TT2** – Ciclo de caracterização após a segunda rampa de aquecimento;
- **TI** – Patamar isotérmico dos tratamentos de envelhecimento;
- **UNIDEMI** – Unidade de Pesquisa e Desenvolvimento do Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial da FCT/UNL



# Capítulo 1 – Introdução

## 1.1 – Liga de Ni-Ti

As ligas de Ni-Ti (popularmente conhecidas por Nitinol) são ligas metálicas binárias constituídas por níquel e titânio em proporção aproximadamente equiatômica. Estas, caracterizam-se por apresentar uma transformação, no estado sólido, reversível e sem difusão, denominada por transformação martensítica. O diagrama de fases do sistema de Ni-Ti encontra-se na Figura 1.1. A identificação do efeito de memória de forma nestas ligas foi pela primeira vez referenciado por *Buehler et al* [1], em 1962. A liga de Ni-Ti que irá ser o objeto neste trabalho será ligeiramente rica em Níquel.

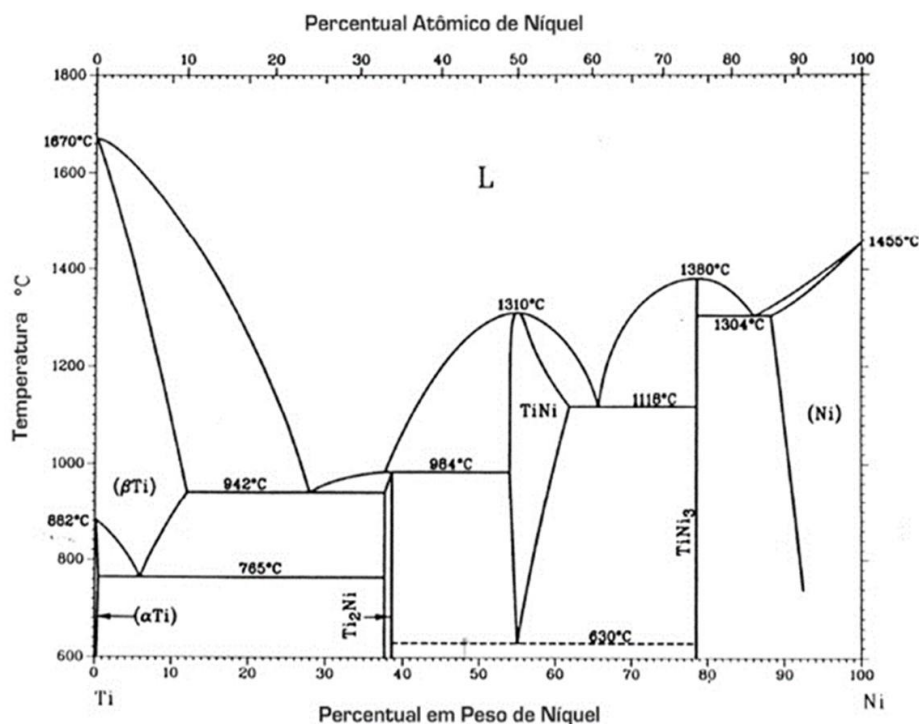


Figura 1.1- Diagrama de fase da liga de NiTi adaptado de [2].

As ligas de Ni-Ti podem apresentar no domínio de composição próximo do equiatômico dois efeitos da transformação de fase: o efeito de memória de forma (EMF) e o efeito de superelasticidade (SE). Estes efeitos, que são apresentados nas Figuras 1.2 e 1.3 ocorrem devido ao carácter reversível que a transformação martensítica apresenta nestas ligas.

Com estas características as áreas de aplicação das ligas de Ni-Ti têm aumentado cada vez mais, sendo a principal a área da medicina: em instrumentos endoscópicos, implantes, cateteres, instrumentos endodônticos, fios ortodônticos, entre outros [3][4]. Outro motivo pelo qual a liga de Ni-Ti é escolhida em detrimento a outras ligas, é por possuir um menor custo, uma vez que não é constituída de metais nobres [5].

As ligas de Ni-Ti apresentam três fases distintas: Martensite, Fase R e Austenite. A Martensite, é a fase de mais baixa temperatura, apresentando uma estrutura de simetria monoclinica (B19'). A Austenite, fase mãe, é a fase de mais alta temperatura, e que apresenta uma estrutura de simetria cúbica (B2).[6]

A Austenite transforma-se em Martensite por uma transformação direta ( $B2 \rightarrow B19'$ ) e a transformação inversa é referente à transformação da Martensite em Austenite ( $B19' \rightarrow B2$ ). Ambas podem ser induzidas tanto mecanicamente (por aplicação de uma tensão como termicamente (por variação de temperatura).

No decorrer das transformações direta e inversa, existe a possibilidade do aparecimento de uma fase intermédia, a Fase R. Tal fase apresenta uma estrutura trigonal, sendo uma distorção da rede cristalina da fase mãe antes da transformação martensítica.

A transformação martensítica pode ocorrer de duas maneiras: Numa etapa,  $B2 \rightarrow B19'$ ; Ou em múltiplas etapas,  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ .

O efeito de memória de forma (EMF) é demonstrado pela recuperação da deformação inicial quando a solicitação a que foi submetido é retirada, e quando ultrapassada a temperatura  $A_f$ , enquanto se apresenta no estado martensítico.[7]

Por outro lado, o efeito superelasticidade (SE), caracteriza-se por uma capacidade da liga de regressar a sua forma original após a tensão que induz uma deformação elevada cessar.

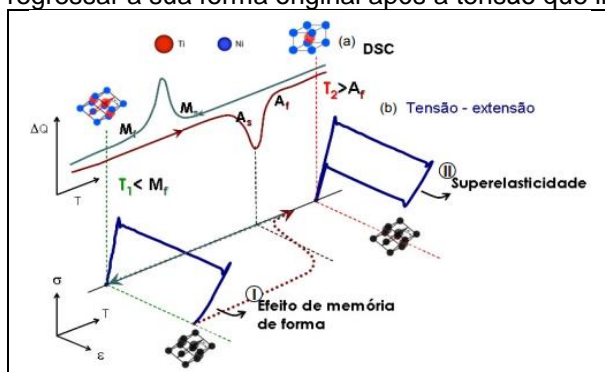


Figura 1.2 - Correlação das temperaturas de transformação com o tratamento mecânico a que foi solicitado [8].

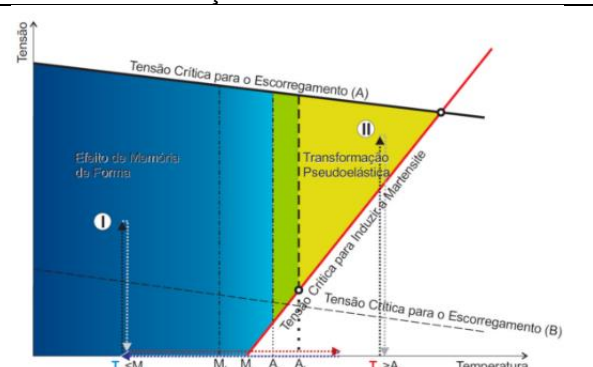


Figura 1.3 - Esquema da influência da temperatura e tensão na fase e comportamento da liga, adaptado de [8].

## 1.2 – Tratamentos

### 1.2.1 – Tratamentos Térmicos e Mecânicos

O historial termomecânico da liga de Ni-Ti é um fator crucial a ter em conta no estudo das propriedades funcionais do material. Sabe-se que a liga, rica em níquel estudada neste trabalho, possui uma alta sensibilidade às condições de tratamento térmico [9]. A temperatura, o tempo de tratamento, as velocidades de aquecimento e arrefecimento, o tipo de arrefecimento (que influencia os fenómenos de precipitação) e, por fim, a microestrutura da liga de Ni-Ti são fatores que influenciam o comportamento da mesma [5][10].

Os tratamentos térmicos têm como objetivo controlar as propriedades do material em estudo, ou seja, aliviar as tensões presentes na amostra, bem como promover fenómenos de precipitação [10], recristalização e promover transformação martensítica induzida por temperatura.[9]

Esse alívio de tensões está relacionado à diminuição da energia armazenada. Tal diminuição dá-se por mecanismos de rearranjo estrutural e pela eliminação dos defeitos cristalinos.[11]

A recristalização corresponde à eliminação dos defeitos cristalinos presentes na amostra através da migração de contornos de alto ângulo.[11]

Após um estudo detalhado dos fenómenos de envelhecimento, observou-se que existem três fases principais de precipitados, sendo elas:  $Ni_4Ti_3$ ,  $Ni_3Ti_2$  e  $Ni_3Ti$ .

Essas fases de precipitado que irá se formar na amostra irá depender da temperatura e tempo do tratamento, Figura 1.4. [5]

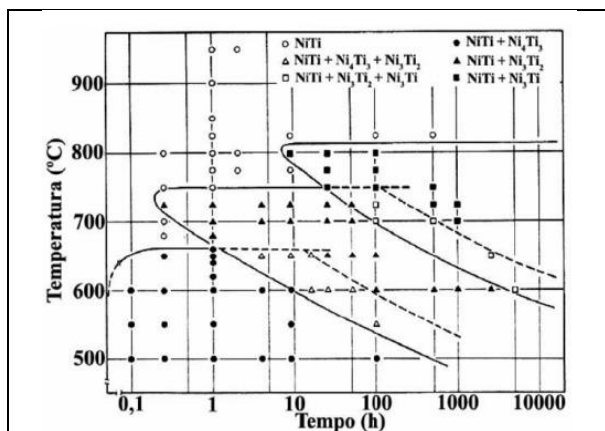


Figura 1.4 - Diagrama TT de uma liga de Ni-Ti rica em Níquel, adaptada de [12].

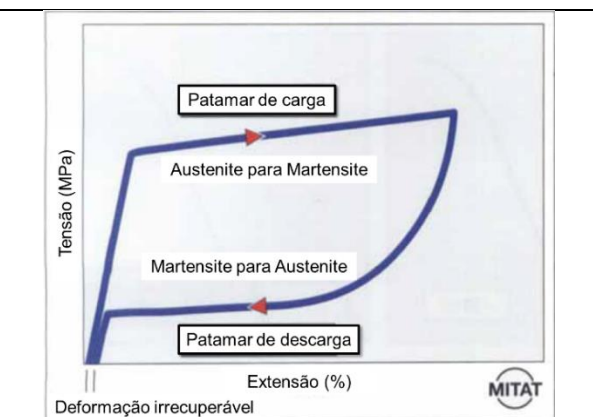


Figura 1.5 - Curva de tensão-extensão de uma liga de Ni-Ti superelástica, adaptada de [4].

Para tempos de envelhecimentos mais longos e temperaturas mais elevadas, irá formar-se o precipitado estável  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , para tempos e temperaturas intermédios isso conduzirá à formação de  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  (metaestável). Por fim, para tempos de envelhecimento e temperaturas mais curtos, formar-se-á o precipitado  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  (mestaestável) [11].

Os precipitados  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  afetam as características da transformação martensítica, favorecendo a formação da Fase R e afetando a percentagem de Níquel da matriz da liga [13].

Neste trabalho, foram utilizados tempos e temperaturas de tratamento curtos. A princípio, os precipitados que irão aparecer na amostra serão somente precipitados  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ . Com os precipitados ricos em níquel, ocorrerá uma diminuição consequente da quantidade de Níquel presente na matriz o que traz como consequência um aumento da temperatura do início da transformação martensítica ( $M_s$ ) [5].

Tal precipitação acontece devido, além das tensões internas do material, também à elevada densidade de defeitos presentes na amostra como consequência da deformação a frio. As tensões na interface matriz/precipitado induzem a formação da fase intermédia de transformação, a Fase R [14][10].

Na primeira etapa de mudanças estruturais, no decorrer do tratamento de envelhecimento, ocorre a recuperação. Na segunda etapa de tratamento, ocorre a recristalização. É nesta etapa que ocorre a nucleação bem como o crescimento dos novos grãos. Tais grãos irão se desenvolver habitualmente na vizinhança dos mesmos, nas áreas de maior densidade de deslocamentos.

A transformação martensítica pode ocorrer induzida pela tensão aplicada (Figura 1.5), sendo essa uma importante característica das ligas com memória de forma [4].

A transformação martensítica direta ocorre durante o ramo de carga e a transformação inversa ocorre durante o ramo de descarga.

A histerese mecânica é definida pela diferença entre os dois patamares de isotensão. A extensão residual (diferença entre a extensão no começo e no final do ensaio), corresponde à extensão irreversível.

Miyazaki *et al.*[15] mostrou que, sob ciclos superelásticos de Ni-Ti, deslocamentos e defeitos são introduzidos durante a transformação martensítica induzida por tensão e tendem a se acumular com o aumento do número de ciclos, sendo responsáveis pelo aumento da deformação irreversível acumulada após cada ciclo.

### 1.3 – Gradiente Funcional

As ligas com memória de forma possuem propriedades funcionais e essas propriedades tornam-se visíveis nos dois comportamentos já mencionados acima: efeito de memória de forma e superelasticidade.

No caso das ligas de Ni-Ti equiatômicas as suas temperaturas de transformação induzidas termicamente ocorrem a baixas temperaturas (ligeiramente inferiores a  $10^\circ\text{C}$ ) [9].

A transformação martensítica direta induzida por tensão possui um comportamento de deformação tipo Lüders que é caracterizado por um longo patamar de extensão, pelo que a transformação acontece com reduzida variação da tensão [9][16]. Isto faz com que a transformação ocorra rapidamente, sem a possibilidade de uma transformação progressiva, originando uma instabilidade mecânica.

De modo que seja possível alargar a gama de temperaturas e tensões a que a transformação martensítica acontece foram desenvolvidas as ligas de Ni-Ti com gradiente funcional [16].

Uma abordagem para a produção de materiais com gradiente funcional é modificar de forma gradual a razão Ni-Ti na matriz da liga em causa, na direção da espessura. Tal gradiente pode ser obtido em função da difusão de Níquel na matriz Ni-Ti através do recozimento. Alguns autores têm difundido outros elementos para a matriz da liga, como azoto [9].

Outra possível abordagem é criar um material com gradiente geométrico. Esse gradiente pode ser conseguido pela alteração da área da secção transversal ao longo da direção de tração. Ao tracionar o material diferentes secções do mesmo apresentam diferentes valores de tensões, fazendo com que a transformação martensítica ocorra gradualmente em diferentes regiões.[9]

O gradiente funcional pode ser obtido por um tratamento térmico realizados em fornos, de modo a que seja possível obter um gradiente de temperaturas entre os extremos do material [17], Uma alternativa para se obter o gradiente é o tratamento por efeito de Joule, que será a metodologia a ser abordada neste trabalho.

Q. Meng *et al.* observaram, num fio, que o perfil de temperaturas gerado por efeito de Joule segue um andamento aproximadamente parabólico (Figura 1.6). Reportou, ainda, que o valor mais alto de temperatura se encontra no meio do fio, indicando uma dissipação de calor dominante ao longo do seu comprimento, em direção aos elétrodos [6][3].

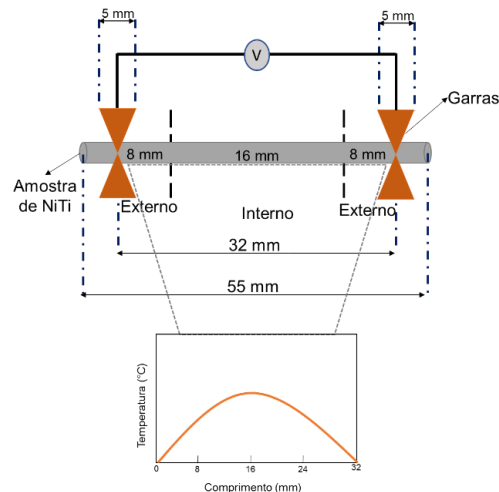


Figura 1.6 - Esquema representativo do Tratamento localizado por efeito de Joule com o perfil de temperaturas esperado (Adaptado de [6] e [3]).

#### 1.4 – Difração de Raios-X

A caracterização por difração de raios-X, DRX, é efetuada de modo a ser possível observar as características estruturais ao longo do comprimento do fio; para isso, foram utilizados dois tipos de ensaios diferentes, por radiação de sincrotrão. Esses ensaios foram: Sscan, por varrimento ao longo do fio antes do ensaio mecânico e Cyclestep por um varrimento do fio durante o ensaio mecânico a valores de deformação previamente definidos. Para esses ensaios foram analisados dois ângulos azimutais, Phi 0 e Phi 90 (Figura 1.7). O Phi 90 corresponde aos planos perpendiculares à direção da sollicitação uniaxial de tração que irão acomodar a componente de tração. O Phi 0 corresponde aos planos paralelos à direção da sollicitação uniaxial de tração; esses planos irão, sobretudo, acomodar a componente transversa ao ensaio de tração (compressão).

P. Sittner *et al.* [18] analisou, por difração de nêutrons, amostras medidas sob tensão aplicada durante ciclos térmicos, mecânicos e termomecânicos. Os autores observaram que o pico B2 (110) não desaparece completamente a mais altas tensões (em compressão) e que diferentes picos de martensite aparecem sob cargas de tensão e compressão.

O. Benafan *et al.* [19] estudou o comportamento da liga por difração de raios-X de nêutrons e sincrotrão durante ensaios de tensão e compressão *in situ*. Durante o ensaio de tensão observou-se uma combinação do aparecimento de novos picos e a sobreposição dos mesmos, isso corresponde a uma evolução de uma nova fase a um alto valor de tensão. Os picos B19' mais definidos, induzidos por tensão são o B19' (011) e (002).

Por fim, M. Hasan *et al.* [20] observou, por difração de raios-X de sincrotrão, amostras sob tensão. Observou-se que, durante o ensaio de tração o pico B2 (110) se divide em picos de B19' diferentes para as diferentes componentes do mesmo ensaio. Na direção do ensaio de tração, Phi 90, o B2 (110) divide-se em quatro picos: B19' (020), (-111), (002) e (111). Por outro lado, para Phi 0, o pico B2 (111) separa-se em dois picos B19' (021) e (020).

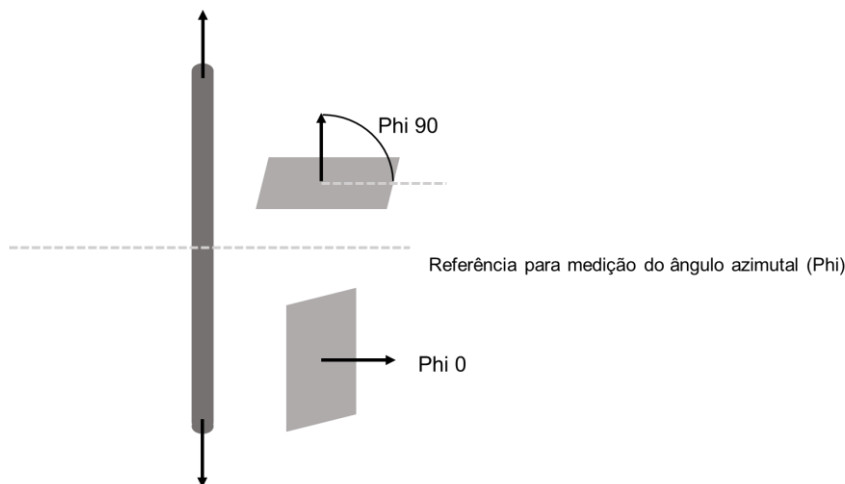


Figura 1.7 – Esquema representativo dos ângulos azimutais durante o ensaio de tração.



## **Capítulo 2 – Materiais e Métodos**

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados para observação da influência do tratamento térmico em relação a fenómenos observados nesta etapa e ainda a caracterização de um gradiente funcional.

### **2.1– Materiais**

O material utilizado nesta dissertação foi arame de liga de Ni-Ti (Euroflex), de seção redonda com 0,4 mm de diâmetro.

Este material é uma liga de Ni-Ti rica em Níquel classificado segundo o fabricante como superelástica a temperatura ambiente.

### **2.2 – Métodos**

Nesta dissertação foram realizados vários ensaios de modo a observar e caracterizar as transformações de fase, bem como fenómenos de recristalização e precipitação após a submissão das amostras a tratamentos térmicos.

Foram realizados diversos tratamentos térmicos: em fornos (convencional e tubular – a vácuo primário) e por efeito de Joule (localizados). Para observar a influência dos tratamentos térmicos no comportamento do material, simulações destes tratamentos foram efetuadas através de ensaios de DSC.

Por fim, as caracterizações das amostras foram realizadas através de ensaios de DSC, para identificar as temperaturas de transformação de fases; DRX, para identificar as fases presentes e ensaios de tração, para observar o comportamento mecânico.

#### **2.2.1 – Tratamentos Localizados**

Os tratamentos localizados foram realizados por efeito de Joule no equipamento de propriedade do UNIDEMI, unidade de pesquisa e desenvolvimento do Departamento de Engenharia Mecânica e industrial da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

O procedimento para efetuar esses tratamentos segue a ordem de P. Rodrigues *et al.*[6] Neste trabalho só irão ser apresentados os resultados referentes à parte interna do fio, pois, pelo perfil de temperaturas de temperaturas representado acima, Figura 1.6, é nesta região onde se encontra a maior temperatura.

#### **2.2.2 – Tratamentos Térmicos**

Os tratamentos térmicos foram realizados num forno convencional (mufla) e num forno tubular sob vácuo primário. Após os tratamentos térmicos todas as amostras foram arrefecidas em água. Estes tratamentos térmicos possuem o objetivo de efetuar o alívio de tensões das amostras em estudo bem como estudar os fenómenos de recristalização e precipitação.

##### **2.2.2.1 – Recristalização (Forno Convencional/Mufla)**

Neste forno, o tratamento térmico foi efetuado a 500 °C durante 30 minutos, com um arrefecimento em água.

##### **2.2.2.2 – Solubilização (Forno Tubular a Vácuo)**

As amostras foram colocadas num cilindro de aço inoxidável o qual foi inserido posteriormente no forno em questão.

Este tratamento foi efetuado a uma temperatura de 850 °C durante 30 min, um vácuo primário de  $10^{-1}$  mbar, seguido por um arrefecimento em água.

#### **2.2.3 – Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)**

Estes ensaios foram realizados no equipamento DSC 204 F1 *Phoenix* da NETZSCH presente nas instalações do CENIMAT (maiores detalhes para a obtenção dos ensaios encontram-se em anexo)

Para proceder a realização dos ensaios no DSC, as amostras foram previamente cortadas e decapadas por imersão em solução ácida (10vol% HF + 45vol% HNO<sub>3</sub> + 45vol%H<sub>2</sub>O) com o objetivo de remover a camada afetada pelo corte e o filme de óxido.

Todas as amostras utilizadas neste trabalho possuem massas entre os 10 e 12 mg.

### 2.2.3.1 – Ensaios de Caracterização das temperaturas de transformação

Para se obter a determinação das temperaturas de transformação de fase, assim como a influência de tratamentos térmicos realizados foram efetuados ensaios de caracterização no DSC.

Os ciclos de caracterização foram realizados nos intervalos de temperaturas de -150 °C e 150 °C, com uma taxa de evolução de 10K/min, representado esquematicamente na Figura 2.1

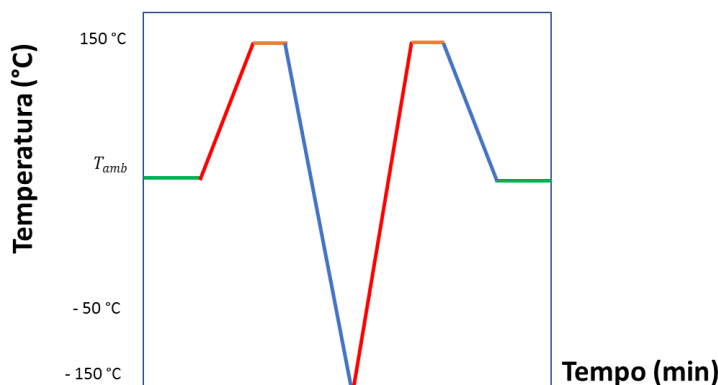


Figura 2.1 – Diagrama de temperatura em função do tempo para o ciclo de caracterização.

Para se determinar os valores das temperaturas de transformação a partir dos ensaios DSC foi utilizado o método das tangentes (Figura 1 em anexo). A utilização do programa NETSCH PROTEUS THERMAL ANALYSIS para determinação das temperaturas de transformação encontra-se retratada em anexo pelas figuras 2 a 9.

### 2.2.3.2 – Simulação de tratamentos por envelhecimento e Rampas de Aquecimento

Os envelhecimentos foram realizados às temperaturas de 300 °C e 400 °C, com um patamar isotérmico de 30 minutos. Este patamar isotérmico tem como intuito simular o tratamento térmico de envelhecimento.

Para estudar este tratamento foi realizado um ciclo de caracterização antes do envelhecimento, o envelhecimento propriamente dito e, por fim, mais um ciclo de caracterização, como é representado na Figura 2.2. Estes ciclos são necessários de modo a que seja possível observar a influência destes tratamentos nas temperaturas de transformação do material.

Foram realizadas rampas de aquecimento de modo a ser possível distinguir fenómenos presentes na amostra. Alguns fenómenos podem ser observados na primeira rampa, tais como, alívio de tensões, relaxação, recristalização, precipitação. Na segunda rampa estes fenómenos irão se apresentar de maneira menos acentuada e com um comportamento capaz de afirmar tais ocorrências.

A Figura 2.3 representa o esquema de ensaios, que consiste em duas rampas de aquecimento (até 500 °C) seguidas, com ensaios de caracterização no intermédio das mesmas. Dentro da gama de temperaturas de tratamento (até 500 °C) diversos fenómenos (como a recristalização e a precipitação) podem ocorrer em gamas de temperaturas que se sobrepõem parcialmente. A realização de duas rampas consecutivas poderá diferenciar a sua importância relativa em função dos diferentes estados de partida (como recebida, recristalizada ou solubilizada).

As rampas de aquecimento foram executadas começando em - 50 °C e atingindo os 500 °C com uma taxa de aquecimento de 50 K/min. Com a mesma taxa de evolução e com a mesma temperatura de início, foram efetuados envelhecimentos a 300 °C e 400 °C com um patamar isotérmico de 30 minutos.

Este conjunto de ensaios foi realizado nas amostras no seu estado de partida, bem como nas amostras submetidas a tratamentos térmicos a 500 °C/30 min e 850 °C/30 min.

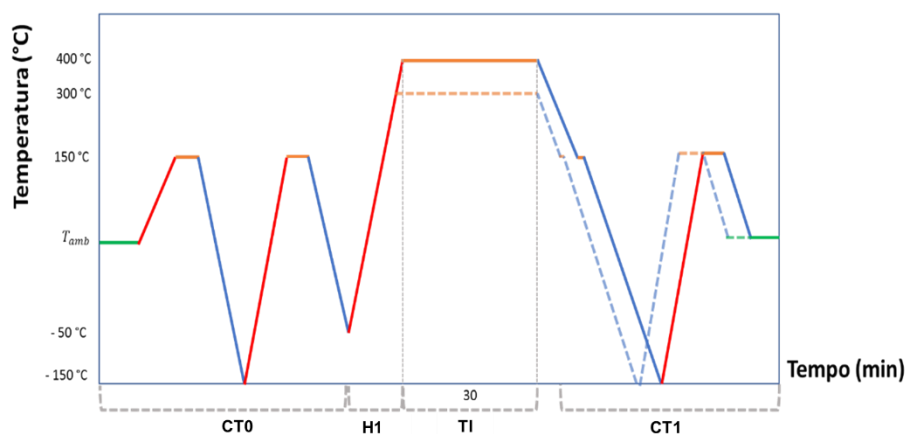


Figura 2.2 - Esquema representativo do ensaio de simulação dos tratamentos de envelhecimento no DSC de temperatura em função do tempo. **CT0** representa o primeiro ciclo de caracterização da amostra no seu estado de partida, **H1** corresponde à rampa de aquecimento até ao patamar isotérmico **TI** e, por fim, **CT1** é referente ao ciclo de caracterização após o tratamento de envelhecimento. A curva representada a traço contínuo diz respeito ao tratamento de envelhecimento a 400 °C/30 min e a curva a tracejado corresponde ao tratamento de envelhecimento a 300 °C/30 min.

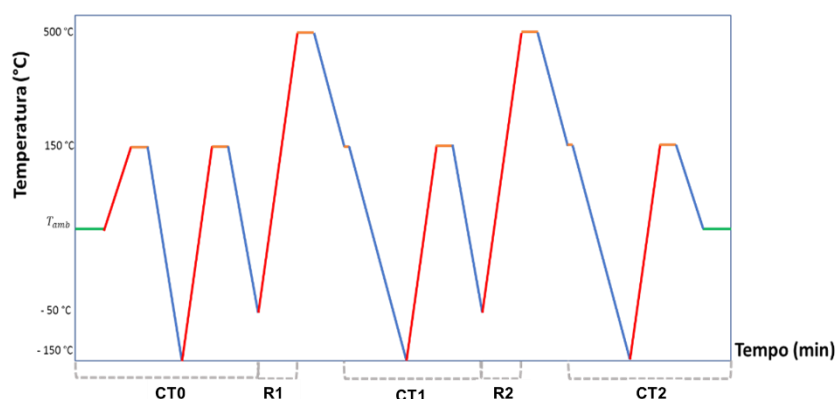


Figura 2.3 - Esquema representativo do ensaio no DSC de temperatura em função do tempo. **CT0** representa o primeiro ciclo de caracterização da amostra no seu estado de partida, **R1** a primeira rampa de aquecimento, **CT1** primeiro ciclo de caracterização após a primeira rampa, **R2** segunda rampa de aquecimento e **CT2** o terceiro ciclo de caracterização após a segunda rampa.

A utilização do programa NETSCH PROTEUS THERMAL ANALYSIS para a obtenção das rampas de aquecimento, bem como para os patamares isotérmicos encontram-se representadas, em anexo, pelas figuras 10 a 13.

## 2.2.4 – Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X (DRX)

Essa caracterização foi realizada pela utilização de radiação de sincrotrão e na linha P07 *High-Energy Materials Science* (HEMS) de Petra III/DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron), localizado em Hamburgo, Alemanha.

Para estas medições utilizou-se um comprimento de onda de 0,124 Å (98 keV); *beam spot* de 200 x 200 µm<sup>2</sup>. Um detetor bidimensional (2D) PERKIN ELMER XRD 1621 foi colocado a 1,53 m da amostra. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente no intuito de observar as características estruturais ao longo do comprimento do fio. Estes ensaios foram realizados pela equipe F.M. Braz Fernandes, E. Camacho e P. Rodrigues.

As imagens obtidas foram tratadas, por Camacho E. e Rodrigues P., utilizando o programa Fit2D (Hammersley, 1997) [21] para calcular os difratogramas individuais de DRX por integração de 0° a 360 ° (ângulos azimutais). A gama angular de 2θ escolhida para representação desta dissertação foi de 1 ° a 5,5 °.

Duas observações foram feitas: Sscan, varrimento do fio sem ensaio mecânico; e Cyclestep, um varrimento do fio em certas etapas de deformação pré-definidas. Nesta dissertação serão levados em conta duas orientações: Phi 90 e Phi 0 (já mencionados no Capítulo 1)

Com esses planos será possível aferir acerca do comportamento das fases presentes no material quando influenciadas por uma força de tração. Será observado e discutido o comportamento referente ao pico B2 (110).

## 2.2.5 – Caracterização Mecânica

Foram realizados ensaios de tração de ciclagem (100 ciclos) até a uma deformação máxima de 8% (para observar o regime superelástico prévio a deformação plástica) com velocidade de deformação de 5 mm/min.

Nestes ensaios a transformação martensítica é induzida por tensão. O objetivo dos mesmos é estudar o efeito dos tratamentos térmicos efetuados nas amostras bem como quais são as características funcionais e como evoluem.

Estes ensaios foram realizados no equipamento AUTOGRAPH SHIMADZU modelo AG500Kng, com uma célula de carga da SHIMADZU tipo SFL-50 kN AG de 50 kN, presente nas instalações do CENIMAT. Como o fio apresenta um diâmetro muito reduzido, foi necessária a colocação do mesmo entre duas chapas de alumínio e lixas (com a parte rugosa direcionada para o fio). Esta montagem garantiu a redução do efeito de escorregamento e mordedura das garras.

## 2.3 – Nomenclatura

Com o intuito de padronizar a nomenclatura utilizada nos ensaios DSC, de modo a que na sua identificação contenha as informações referentes aos tratamentos a que a amostra foi submetida, foi criado a nomenclatura apresentada na tabela 2.1.

Na Figura está apresentado um exemplo de nomenclatura de acordo com os itens determinados para cada tratamento, na tabela 2.1. Tal nomenclatura será sistematicamente atribuída na ordem temporal dos tratamentos aos quais a amostra foi submetida.

Tabela 2.1- Nomenclatura para cada tipo de tratamento.

Tratamentos	Exemplo de Nomenclatura
Como recebido	AR
Ciclo de Caracterização	C
Rampa de Aquecimento	R
Envelhecimento no Forno	500C30
Envelhecimento simulado no DSC	E
Solubilização no Forno a vácuo	850C30
Tratamento Localizado	TL

A título de exemplo, representado na Figura 2.4, considera-se o caso de uma amostra de um euroflex\_0,4 que foi tratado termicamente no forno, seguido de um ciclo de caracterização, para determinação de temperatura de transformação de fases e posteriormente foi submetida a um tratamento de envelhecimento a 300 °C/30 min. E por fim, um ciclo de caracterização para estudar a influência dos tratamentos no comportamento da temperatura de transformação da amostra.

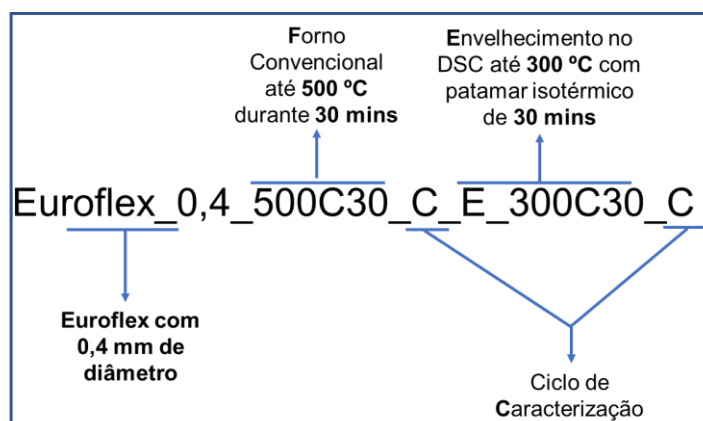


Figura 2.4 - Nomenclatura utilizada nesta dissertação.

## Capítulo 3 – Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os diversos resultados dos ensaios realizados durante o trabalho desta dissertação. A sequência de ensaios segue uma lógica linear, como exposto de seguida.

Os ensaios de caracterização, para determinação das temperaturas de transformação, realizados no DSC possuem uma pequena histerese entre os picos de aquecimento e arrefecimento. Esta pequena histerese traduz na existência de fase R na amostra.

### 3.1 – Amostra no seu estado de partida e com tratamento térmico a 500 °C/30 min e 850 °C/30 min

Após os ensaios realizados no DSC foram retiradas as curvas de caracterização que estão representados, na Figura 3.1.

Euroflex\_0,4 no seu estado de partida

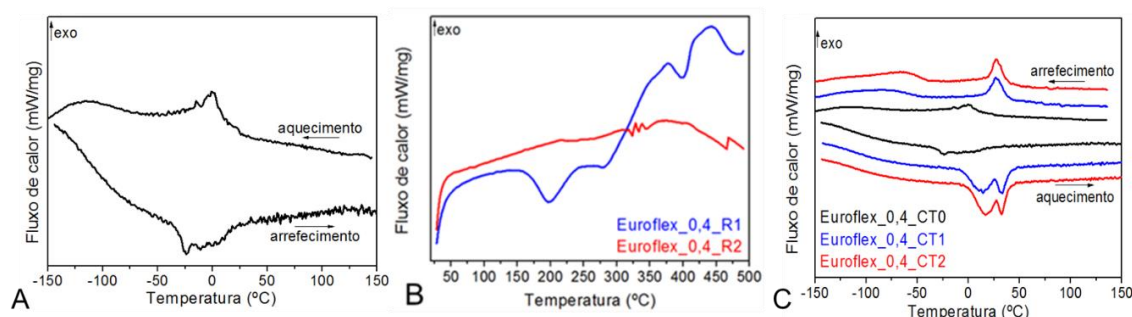


Figura 3.1 – Curvas de DSC da amostra Euroflex\_0,4\_AR. Primeiramente (A) ciclo de caracterização térmica da amostra no seu estado de partida, (B) Rampas de aquecimento, sendo **R1** a primeira rampa e **R2** a segunda rampa de aquecimento até 500 °C a que a amostra foi submetida e (C) os ciclos de caracterização da amostra no estado de partida (**CT0**), ciclo de caracterização da amostra após a primeira rampa de aquecimento (**CT1**) e ciclo de caracterização da amostra após a segunda rampa de aquecimento (**CT2**).

Tabela 3.1 – Temperaturas de transformação da amostra Euroflex\_0,4\_AR. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.

Amostra	Aquecimento (°C)						Arrefecimento (°C)					
	R <sub>s</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>f</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>p</sub>	A <sub>f</sub>	R <sub>s</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>f</sub>	M <sub>s</sub>	M <sub>p</sub>	M <sub>f</sub>
CT0	-32,4	-23,7	-18,6	-11,0	3,1	17,9	16,2	0	-9,7	-104,2	-115,5	-144,5
CT1	-4,8	14,3	20,7	26,1	32,5	39,9	38,5	27	18,8	-44,5	-84,7	-140,5
CT2	0	15,9	X	X	32,5	38,9	36,7	27	20,1	-46,9	-66,6	-139,8

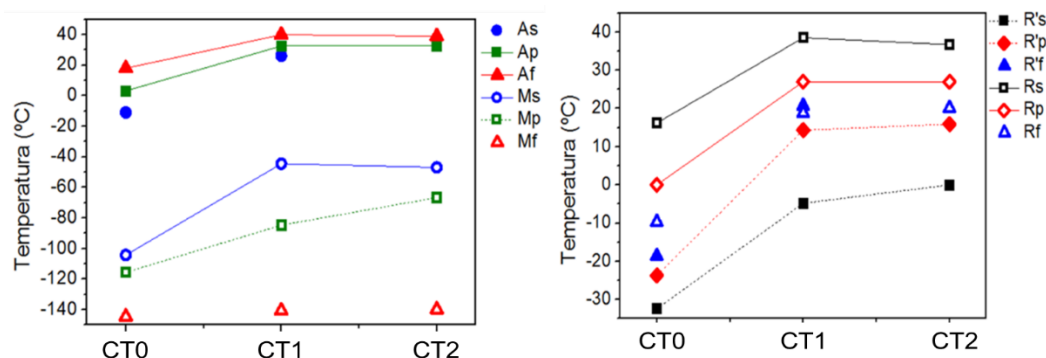


Figura 3.2 – Temperaturas de transformação da amostra Euroflex\_0,4\_AR.

A amostra no seu estado de partida (como recebida – AR), representada na Figura 3.1 A, possui os picos de transformação pouco definidos, não sendo possível a determinação dos valores de temperatura de transformação; logo, pode-se concluir que a amostra encontra-se encruada.

Com a primeira rampa de aquecimento, observam-se fenómenos de recuperação, recristalização e precipitação. É notório uma bossa de transformação entre os 200 °C e os 275 °C, referente a recuperação e outras duas bossas, uma entre os 300 °C e 400 °C e outra entre os 400 °C e os 500 °C, essas bossas podem representar a ocorrência de fenómenos de recristalização e precipitação.

Na segunda rampa de aquecimento pode-se observar uma bossa entre 350 °C e 500 °C. Esta bossa corresponde a uma possível ocorrência do fenómeno de precipitação. Tais fenómenos podem ser confirmados, com o auxílio de um ciclo de caracterização. Uma vez que, é observado um maior pronunciamento dos picos de transformação e um aumento das temperaturas de transformação martensítica, por volta de 30 °C. O que era de se esperar, uma vez que, de acordo com Khalil-Allafi Jafar *et al.* [22], Rodrigues P.F. *et al.*[6], Wang Xiebin *et al.* [23], Lekston Z *et al.*[23], com o aumento do fenómeno de precipitação, as temperaturas de transformação tendem a evoluir para maiores valores de temperaturas, visto na tabela 3.2 e Figura 3.2.

Após a primeira rampa de aquecimento notou-se uma alteração mais significativa das temperaturas de transformação do que quando comparada com as mesmas após a segunda rampa. Este efeito deve-se ao facto de na primeira rampa apresentar-se fenómeno de precipitação que não é apresentado na segunda rampa.

No ensaio de tração, representado na Figura 3.3A, é possível observar a transformação martensítica induzida por tensão, com o aparecimento dos patamares de tensão relativamente constante, sendo assim, representado o efeito superelasticidade pela recuperação da deformação a qual o material foi solicitado por tração [4]. Na curva em questão, também é possível observar que a amostra AR possui um aumento do valor de deformação irreversível e uma diminuição das tensões máximas com o aumento do número de ciclos. De acordo com D. Wolons *et al.* [24] e M. C. Piedboeuf *et al.* [25], a deformação irreversível e a tensão máxima tendem a estabilizar com o aumento do número de ciclos (como retratado no Capítulo 1), o que pode ser observado nesta amostra.

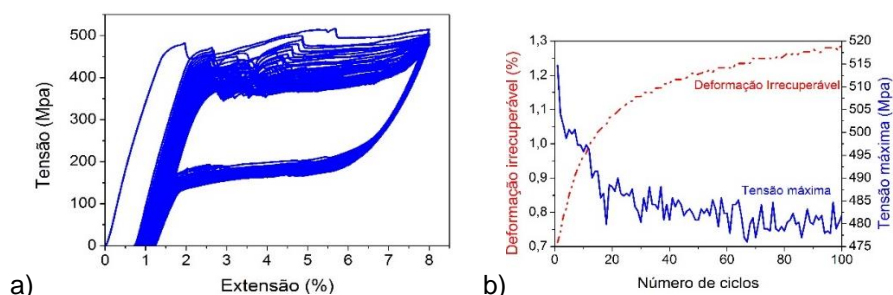


Figura 3.3 - Resultados referentes aos ensaios de tração da amostra no seu estado de partida. Em a) está representada a curva de tração da amostra e em b) se encontram representadas as curvas de tensão máxima (curva a azul) e a respectiva deformação irreversível (curva a vermelho).

**Euroflex\_0,4 após o tratamento térmico no forno a 500 °C durante 30 minutos**

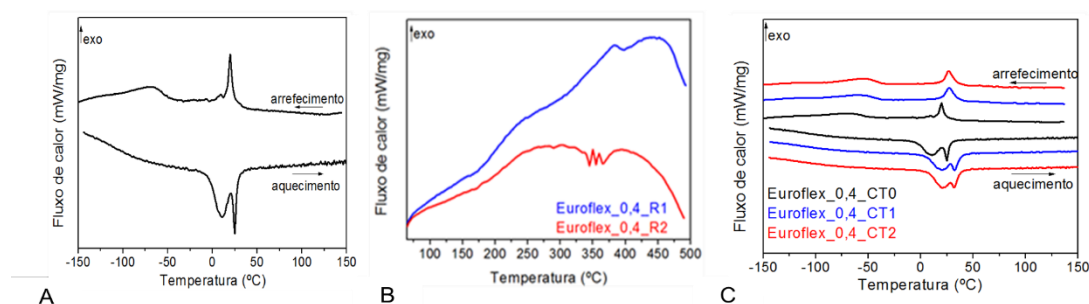


Figura 3.4 - Curvas de DSC da amostra Euroflex\_0,4\_500C30. Primeiramente (A) ciclo de caracterização térmica da amostra no seu estado de partida, (B) Rampas de aquecimento, sendo **R1** a primeira rampa e **R2** a segunda rampa de aquecimento a que a amostra foi submetida e (C) os ciclos de caracterização da amostra no estado de partida (**CT0**), ciclo de caracterização da amostra após a primeira rampa de aquecimento (**CT1**) e ciclo de caracterização da amostra após a segunda rampa de aquecimento (**CT2**).

Tabela 3.2 – Temperaturas de transformação da amostra Euroflex\_0,4\_500C30. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.

Amostra	Aquecimento (°C)						Arrefecimento (°C)					
	R's	R'p	R'f	As	Ap	Af	Rs	Rp	Rf	Ms	Mp	Mf
CT0	-2,6	11,4	15,4	22,5	24,9	27,7	22,9	20	16,3	-50,3	-72,9	-100
CT1	5,5	20,1	X	X	32,5	37,7	35	27	18,8	-44,5	-84,7	-94,7
CT2	8,6	20,6	X	X	31,9	37,1	34,6	27	20,8	-37,5	-94,7	-79,9



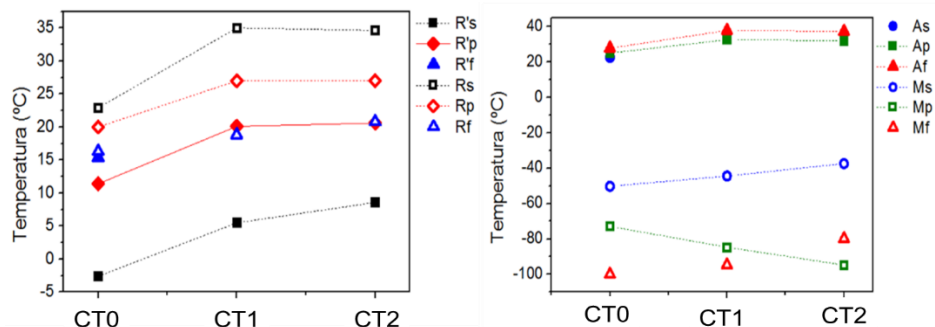


Figura 3.5 - Temperaturas de transformação da amostra Euroflex\_0,4\_500C30.

Por conseguinte, na amostra de euroflex tratada termicamente a 500°C durante 30 minutos é possível constatar, na Figura 3.4. Na primeira rampa (Figura 3.4B) foram observados fenómenos exotérmicos que modificaram as temperaturas de transformação de fase para mais altas temperaturas, como se pode observar pelo auxílio da tabela 3.2 e Figura 3.5. Possivelmente esses fenómenos estão relacionados com fenómenos de recristalização (secundária) e precipitação, porque esta amostra já foi tratada previamente a 500 °C durante 30 min no intuito a promover uma recristalização do material encruado.

A segunda rampa de aquecimento, representada na Figura 3.4B, é possível observar uma bossa entre 200 °C e 500 °C e uma não mudança significativa nas temperaturas finais de transformação, logo essa bossa possivelmente não retrata fenómenos de precipitação.

#### Euroflex\_0,4 após o tratamento térmico no forno a 850 °C/30 mins

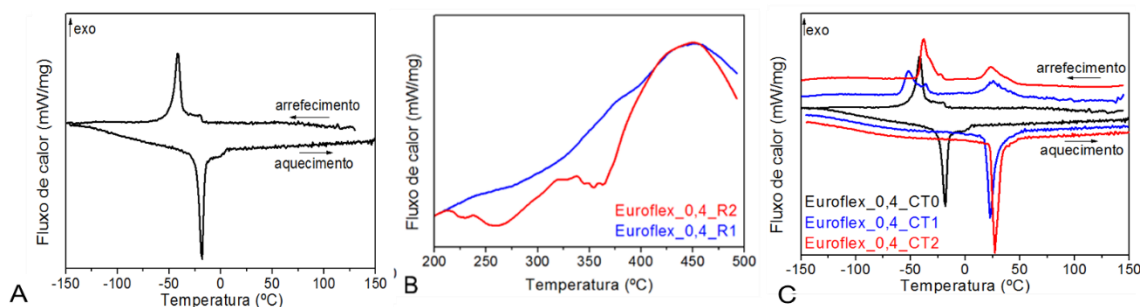


Figura 3.6 - Curvas de DSC da amostra Euroflex\_0,4\_850C30. Primeiramente (A) ciclo de caracterização térmica da amostra no seu estado de partida, (B) Rampas de aquecimento, sendo **R1** a primeira rampa e **R2** a segunda rampa de aquecimento a que a amostra foi submetida e (C) os ciclos de caracterização da amostra no estado de partida (**CT0**), ciclo de caracterização da amostra após a primeira rampa de aquecimento (**CT1**) e ciclo de caracterização da amostra após a segunda rampa de aquecimento (**CT2**).

Tabela 3.3 – Temperaturas de transformação da amostra Euroflex\_0,4\_850C30. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.

Amostra	Aquecimento (°C)						Arrefecimento (°C)					
	R's	R'p	R'f	As	Ap	Af	Rs	Rp	Rf	Ms	Mp	Mf
CT0	X	X	X	-22,6	-18,3	-15,8	X	X	X	-37,4	-41,6	-46,9
CT1	18,8	X	X	X	22,8	28,5	32,2	25,5	16,7	-36,4	-52,1	-58,8
CT2	22,9	X	X	X	27,0	33,5	30,5	23,1	14,7	-33,5	-38,8	-42,7

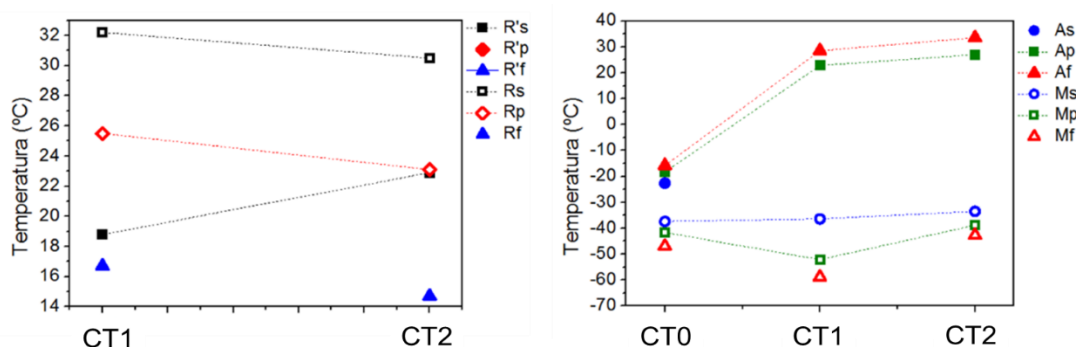


Figura 3.7 – Temperaturas de transformação da amostra Euroflex\_0,4\_850C30.

Por fim, o tratamento térmico de 850 °C/ 30 min possui o objetivo de solubilizar a amostra pela dissolução de precipitados, permitindo a transformação martensítica numa só etapa como visto na Figura 3.6A.

Na Figura 3.6B, na primeira rampa de aquecimento (R1) pode-se observar uma bossa exotérmica de pequena intensidade entre 400 °C e 500 °C, tal bossa está relacionada com fenômenos de precipitação. Este fenômeno contribui para o aparecimento da Fase R e consequente aumento das temperaturas de transformação, representado na Figura 3.4 C. O aumento das temperaturas de transformação pode ser observado na tabela 3.3 bem como na figura 3.7.

Com a segunda rampa, Figura 3.4B (R2), nota-se uma diminuição da contribuição dos fenômenos de precipitação uma vez que essa rampa não apresenta alterações significativas nas temperaturas de transformação de fase.

Portanto, pode-se observar que o tratamento térmico a 500 °C/30 min promoveu a um alívio de tensões no material, de modo a diminuir o nível de encruamento e fenômenos de precipitação. Por outro lado, o tratamento a 850 °C/30 min promoveu à uma dissolução de possíveis precipitados na amostra, fazendo com que as transformações martensítica ocorram numa única etapa (B2  $\leftrightarrow$  B19') e que as temperaturas de transformação diminuam.

### 3.1.1 – Envelhecimentos a 300 °C/30 min e 400 °C/30 min

A amostra AR possui um elevado encruamento, deste modo não era possível observar nenhuma transformação martensítica na mesma. As amostras submetidas ao envelhecimento foram somente as amostras que sofreram um tratamento térmico a 500 °C/30 min e 850 °C/30 min. Estes envelhecimentos foram efetuados a 300 °C/30 min e 400 °C/30 min, tal como exposto no Capítulo 2.

Os tratamentos de envelhecimento serão comparados variando a temperatura dos mesmos, para o mesmo tratamento térmico a que a amostra foi previamente submetida.

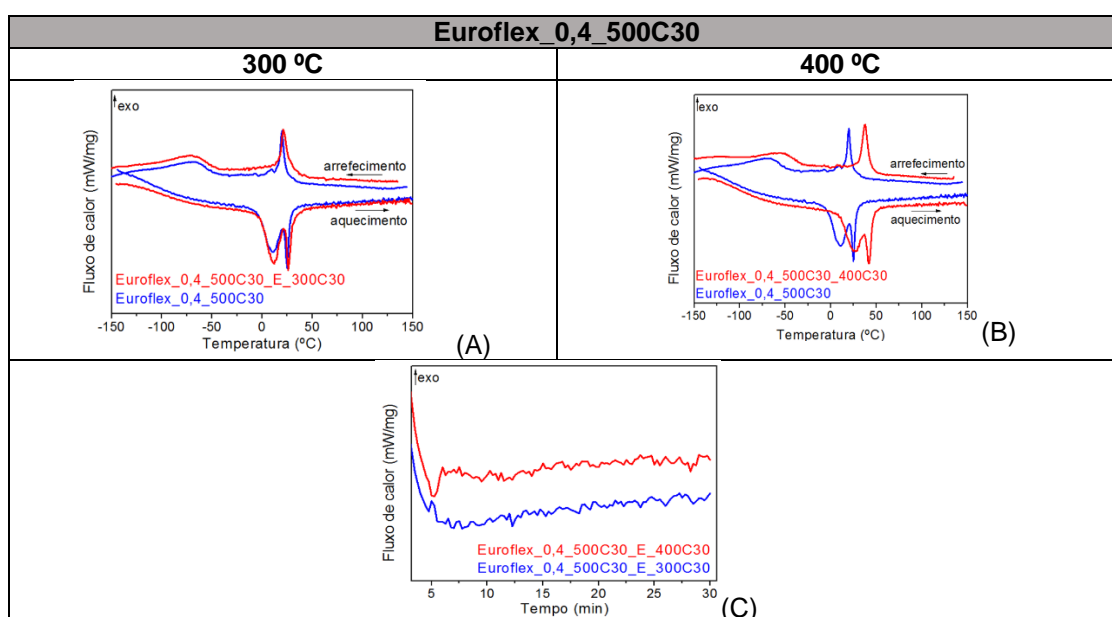




Figura 3.8 – Curvas de DSC referentes ao tratamento térmico de envelhecimento a 300 °C/30min (A) e 400 °C/30 min (B) da amostra tratada termicamente no forno durante 500 °C/30 min e (C) Patamar isotérmico de ambos os tratamentos de envelhecimento.

Tabela 3.4 - Temperaturas de transformação da amostra Euroflex\_0,4 após tratamento de térmico após o tratamento de envelhecimento a 300 °C e 400 °C durante 30 minutos. "X" corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.

Amostra	Aquecimento (°C)						Arrefecimento (°C)					
	R's	R'p	R'f	A's	Ap	Af	Rs	Rp	Rf	Ms	Mp	Mf
500C_30	-2,6	11,4	15,4	22,5	24,9	27,7	22,9	20,0	16,3	-50,3	-72,9	-100,0
500C_30_E_300C30	-0,9	12,2	16,7	24,0	26,7	34,0	27,2	21,7	17,9	-42,9	-69,6	-127,5
500C_30_E_400C30	11,0	27,7	26,5	38,2	42,2	49,7	43,7	38,2	31,5	-30,2	-61,1	-81,4

Nas amostras tratadas termicamente a 500 °C durante 30 min nota-se um aumento das temperaturas de transformação à medida que se aumenta a temperatura de envelhecimento, sendo esse aumento mais evidente no tratamento de envelhecimento a 400 °C durante 30 min.

Durante o patamar isotérmico, Figura 3.8C, pode-se observar a ocorrência de um fenómeno exotérmico na amostra a partir dos 5 minutos terminando por volta dos 25 minutos. Este fenómeno pode estar associado ao fenómeno de precipitação a ocorrer na amostra.

Este fenómeno depois pode ser confirmado pelo aumento significativo das temperaturas de transformação de fase (de em média 10 °C), Figura 3.8A e B junto com a tabela 3.4.

A.R. Pelton *et al.* [4] demonstrou que para temperaturas de envelhecimento a 300 °C, as temperaturas de transformação não alteram significativamente, contudo, os tratamentos de envelhecimento a 400 °C possuem um maior impacto nas temperaturas de transformação, evoluindo para mais altos valores.

Na amostra tratada termicamente a 850 °C durante 30 minutos, no patamar isotérmico (Figura 3.9B), observa-se a ocorrência de fenómenos de precipitação na amostra de forma menos evidente que na amostra envelhecida a 400 °C. Isto pode ser observado pelo aumento mais visível das temperaturas de transformação na amostra envelhecida a mais alta temperatura, em consonância com A.R Pelton *et al.* [4].

Em ambas as amostras nota-se o aparecimento da fase R. A amostra envelhecida a 400 °C/30 min apresenta uma transformação de fase em múltiplas etapas o que promove a alteração de transformação de fase para temperaturas mais altas, quando comparada com a amostra envelhecida a 300 °C/ 30 min [13].

No decorrer dos ensaios confirmou-se o preconizado por Pelton *et al*, quando se verificou o aumento das temperaturas de transformação com o aumento da temperatura de envelhecimento.

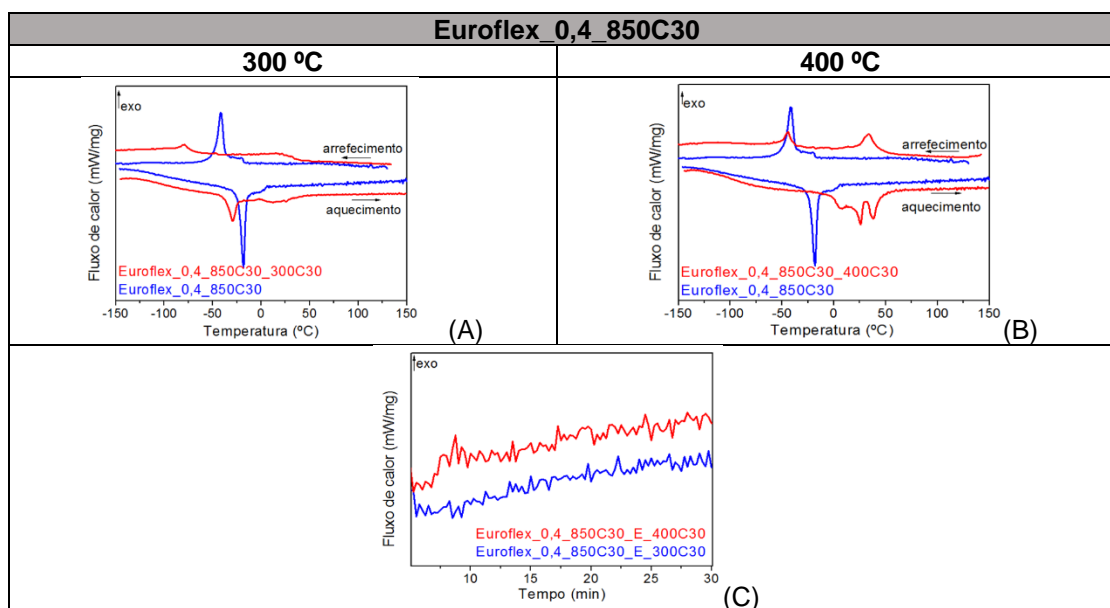


Figura 3.9 – Curvas de DSC referentes ao tratamento térmico de envelhecimento a 300 °C/30min (A) e 400 °C/30 min (B) da amostra tratada termicamente no forno durante 850 °C/30 min e (C) Patamar isotérmico de ambos os tratamentos de envelhecimento.

Tabela 3.5 – Temperaturas de transformação da amostra Euroflex\_0,4 após tratamento de solubilização após o tratamento de envelhecimento a 300 °C e 400 °C durante 30 minutos. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.

Amostra	Aquecimento (°C)						Arrefecimento (°C)					
	R's	R'p	R'f	As	Ap	Af	Rs	Rp	Rf	Ms	Mp	Mf
<b>850C_30</b>	X	X	X	-22,6	-18,3	-15,8	X	X	X	-37,4	-41,6	-46,9
<b>850C_30_E_300C30</b>	-36,2	-28,8	-24,1	0,6	12,7	50,5	21,5	15,3	-18,8	-72,0	-78,5	-83,7
<b>850C_30_E_400C30</b>	19,3	26,5	28,8	34,7	39,0	41,7	42,9	34,4	25,9	-40,1	-43,7	-50,5

### 3.1.1.1 – Envelhecimento a 300 °C durante 30 minutos

Aqui vão ser comparadas as amostras com o tratamento de envelhecimento a 300 °C durante 30 minutos para os diferentes estados de partida: tratamento térmico de recristalização a 500 °C e de solubilização a 850 °C, ambos durante 30 minutos.

Em ambas as amostras o envelhecimento a 300 °C promoveu fenómenos de precipitação. Contudo, para a amostra recristalizada (estado de partida) há uma maior definição dos picos de transformação e temperaturas de transformação mais elevadas, quando comparado com a amostra solubilizada, como estado de partida.

### 3.1.1.2 – Envelhecimento a 400 °C durante 30 minutos

Nas amostras envelhecidas a 400 °C durante 30 minutos, é possível observar a influência do estado de partida da amostra nas temperaturas de transformação. O envelhecimento a 400 °C, em ambas as amostras, conduziu ao aparecimento da fase intermédia de transformação (fase-R), contudo a amostra recristalizada, como estado de partida, apresenta valores de temperaturas de transformação, mais elevados quando comparada com a amostra solubilizada.

## 3.2 – Tratamentos Localizados

Os tratamentos localizados foram realizados neste trabalho por efeito de Joule, sendo este procedimento explicado no Capítulo 1.

Serão apresentados tratamentos localizados das amostras AR tratadas a diferentes tempos e temperaturas. De maneira a facilitar a abordagem dos resultados, serão apresentados, em primeiro lugar, os resultados referentes a influência de um dado tempo (10 e 30 min) para uma mesma temperatura de tratamento. Em seguida serão apresentadas comparações de um mesmo tempo para diferentes temperaturas (300, 350 e 400 °C).

Nos ensaios de tração, foram retirados os valores da deformação irreversível (%), tensão máxima (MPa) e energia absorvida por ciclo (MJ/m<sup>3</sup>).

A deformação irreversível foi obtida pela diferença entre os valores de extensão no começo e no final de cada ciclo, a tensão máxima foi conseguida pelo valor de máximo de tensão a que a transformação martensítica ocorre. Por fim, a energia absorvida diz respeito à área do anel superelástico. Essa histerese foi calculada por integração, utilizando a Regra dos Trapézios.

M. C. Piedboeuf [25], D. Wolons [24], afirmam que com o aumento do número de ciclos, o material tende a estabilizar, ou seja, a deformação irreversível aumenta até um valor estável. Por outro lado, a tensão máxima tende a diminuir uma vez que, com o material estável são necessários valores de tensão inferiores para que a transformação martensítica aconteça. A energia absorvida diminui de forma mais rápida com o aumento número de ciclos, contudo a energia tende a estabilizar para um número maior de ciclos.

Os resultados de tração encontram-se de acordo com os resultados apresentados pela literatura [16], [25]

Nos ensaios DRX, representados pela Figura 3.10, é possível observar a influência das orientações escolhidas (Phi 0 e Phi 90) nas variantes de orientações da martensite presentes na amostra.

Com o ensaio Sscan, para as amostras tratadas a 300\_10min, 300\_30min, 350\_10min e 350\_30min é possível identificar a presença das fases: B2 e fase R. No entanto, para a amostra 400\_10min existe a presença da fase B19' como se destaca pela seta representada na Figura 3.10e.

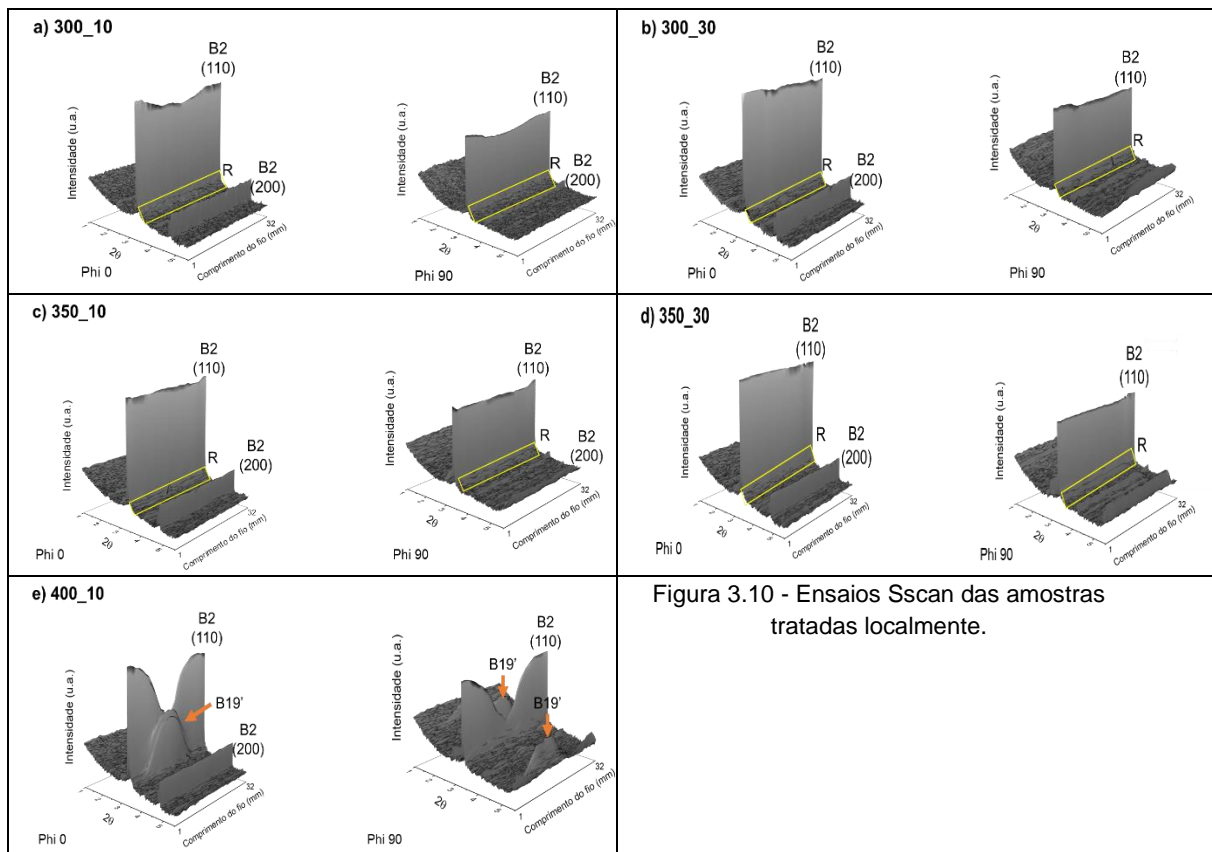


Figura 3.10 - Ensaio Sscan das amostras tratadas localmente.

É possível observar uma diferença de intensidades do pico B2 (110) ao longo do comprimento do fio, sendo menos pronunciado na parte central do mesmo. Esta diferença de intensidades é inversamente proporcional ao perfil de temperaturas (Figura 1.6), uma vez que, na região a mais alta temperatura observa-se uma diminuição da intensidade do pico da Austenite (110). Na região de mais alta temperatura ainda é possível identificar-se a Fase R (destacada pelo retângulo amarelo), isso pode ser justificado pela presença do precipitado  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ . Este precipitado pode ocorrer em temperaturas baixas e tempos curtos de tratamento [4], [11] tal como descrito no Capítulo 1.

Para a amostra 400\_10min é possível observar uma maior intensidade dos picos de B19' para Phi 0, quando comparado com o Phi 90, devido à acomodação de certas variantes da martensite.

### 3.2.1 – Tratamentos a 300 °C

O ensaio de tração realizado na amostra tratada durante 10 minutos (300\_10 min), figura 3.11, apresenta um patamar a baixas tensões. Esse patamar corresponde a uma transformação martensítica em duas etapas, com a presença da fase R. A sua presença pode ser confirmada pela curva de caracterização térmica correspondente, representada na figura 3.11-2.

Ainda é possível observar uma evolução das temperaturas de transformação para maiores valores na Figura 3.11-1 e em conjunto com a Tabela 3.6 e figura 3.12, fazendo com que torne mais evidentes os picos de transformações martensíticas, pela diminuição do encruamento.

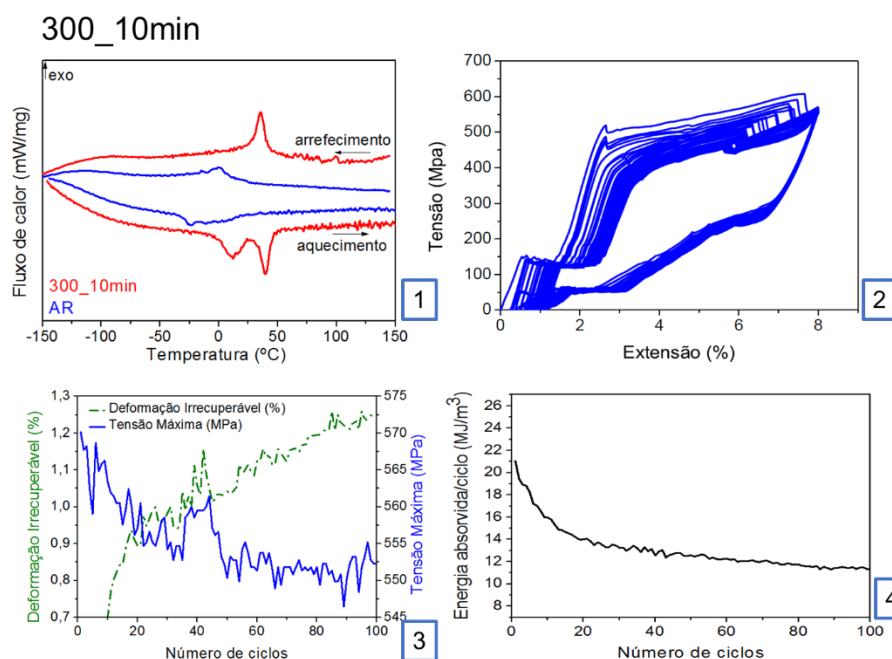


Figura 3.11 – Ensaio referente à amostra tratada localmente a 300 °C durante 10 minutos. 1- Curva de caracterização térmica, para determinação de temperaturas de transformação, 2- Curva de tração, 3- Curva de tensão máxima e deformação irrecuperável, em função do número de ciclos e 4 – Curva de andamento da energia absorvida por número de ciclo.

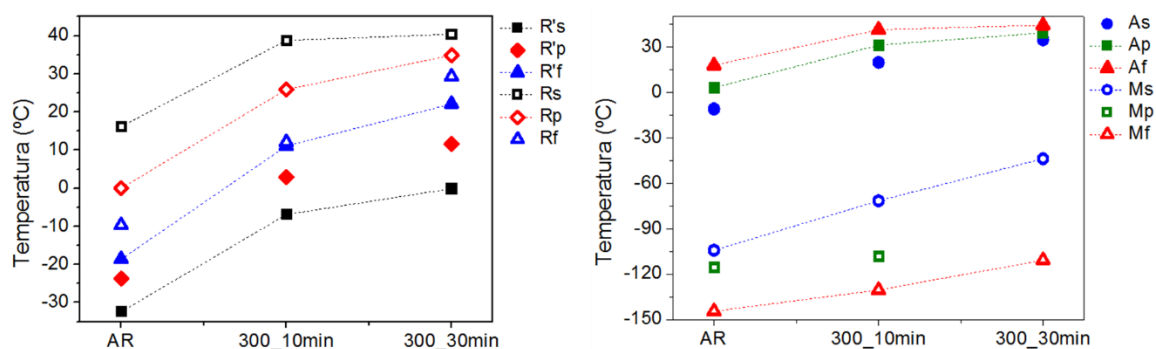


Figura 3.12 – Temperaturas de transformação das amostras tratadas térmicamente a 300 °C durante 10 e 30 minutos.

Tabela 3.6 – Temperaturas de transformação das amostras como recebida (AR), e com tratamentos localizados a 300 °C durante 10 e 30 minutos. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.

Amostra	Aquecimento (°C)						Arrefecimento (°C)					
	R's	R'p	R'f	As	Ap	Af	Rs	Rp	Rf	Ms	Mp	Mf
AR	-32,4	-23,7	-18,6	-11,0	3,1	17,9	16,2	0,0	-9,7	-104,2	-115,5	-144,5
300_10 min	-6,9	2,9	11,1	19,8	31,2	41,4	38,8	25,9	12,1	-71,6	-108,2	-130,5
300_30 min	-0,1	11,6	22,1	34,8	39,3	44,4	40,4	34,9	29,3	-43,8	X	-110,7

300\_30min

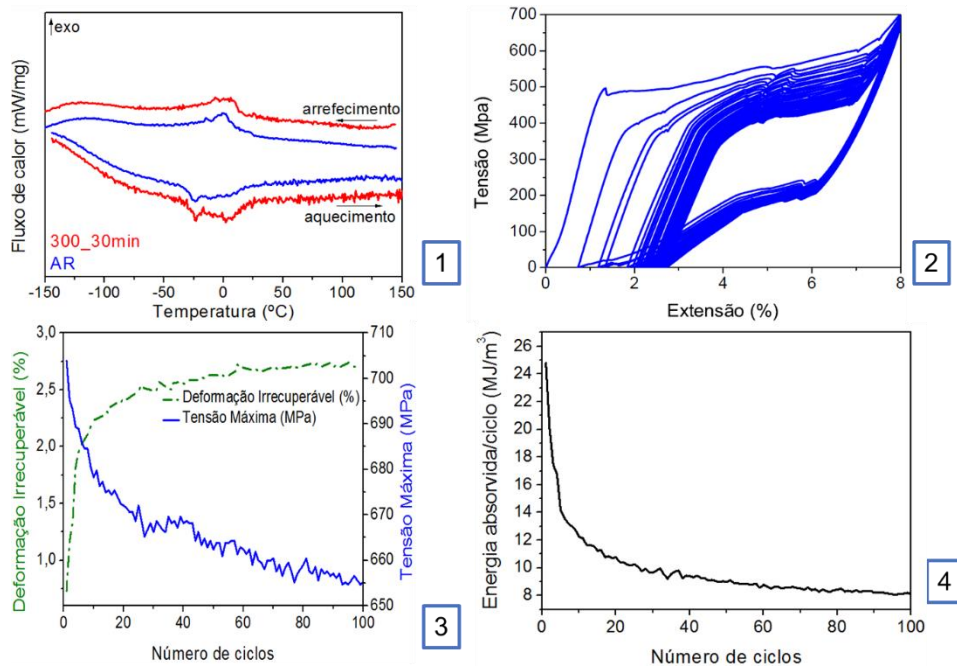


Figura 3.13 - Ensaio referente à amostra tratada localmente a 300 °C durante 30 minutos.

1- Curva de caracterização térmica, para determinação de temperaturas de transformação, 2- Curva de tração, 3- Curva de tensão máxima e deformação irrecuperável, em função do número de ciclos e 4 – Curva de andamento da energia absorvida por número de ciclo.

Por outro lado, a amostra envelhecida durante 30 minutos (figura 3.13) não apresenta esse patamar, nas curvas de tração, uma vez que à temperatura ambiente, a amostra se encontra Austenítica.

Com o aumento do tempo de envelhecimento, para uma temperatura constante de 300 °C pode-se notar que as transformações martensíticas evoluem para maiores temperaturas, com o auxílio da figura 3.11 e 3.13 e da Tabela 3.6 e figura 3.12. Os picos de transformações, por outro lado, tornam-se mais evidentes e menos espalhados com 30 minutos de ensaio. Tal aumento das temperaturas de transformação pode ser explicado pelo aumento da contribuição do fenómeno de precipitação na amostra, já explicado anteriormente.

Em relação aos ensaios de tração, a amostra que foi tratada a 300 °C durante 30 minutos apresenta uma deformação irrecuperável muito superior à amostra com tempo de tratamento de 10 minutos (1,24 % para 300\_10 min e 2,74 % para 300\_30min). Por outro lado, após a estabilização, a amostra tratada durante 30 minutos consegue atingir tensões muito superiores (552,29 MPa para 300\_10 min e 655,12 para 300\_30 min).

Na amostra com tratamento localizado a 300 °C/10 min foi realizado o ensaio de DRX Cyclestep. Este ensaio é apresentado na Figura 3.14.

Após a observação da Figura 3.14 verifica-se, durante o ensaio de tração, a transformação martensítica induzida por tensão gradual ao longo do gradiente de funcionalidade presente no material. As estrelas (Figura 3.14) correspondem às deformações pré-definidas.

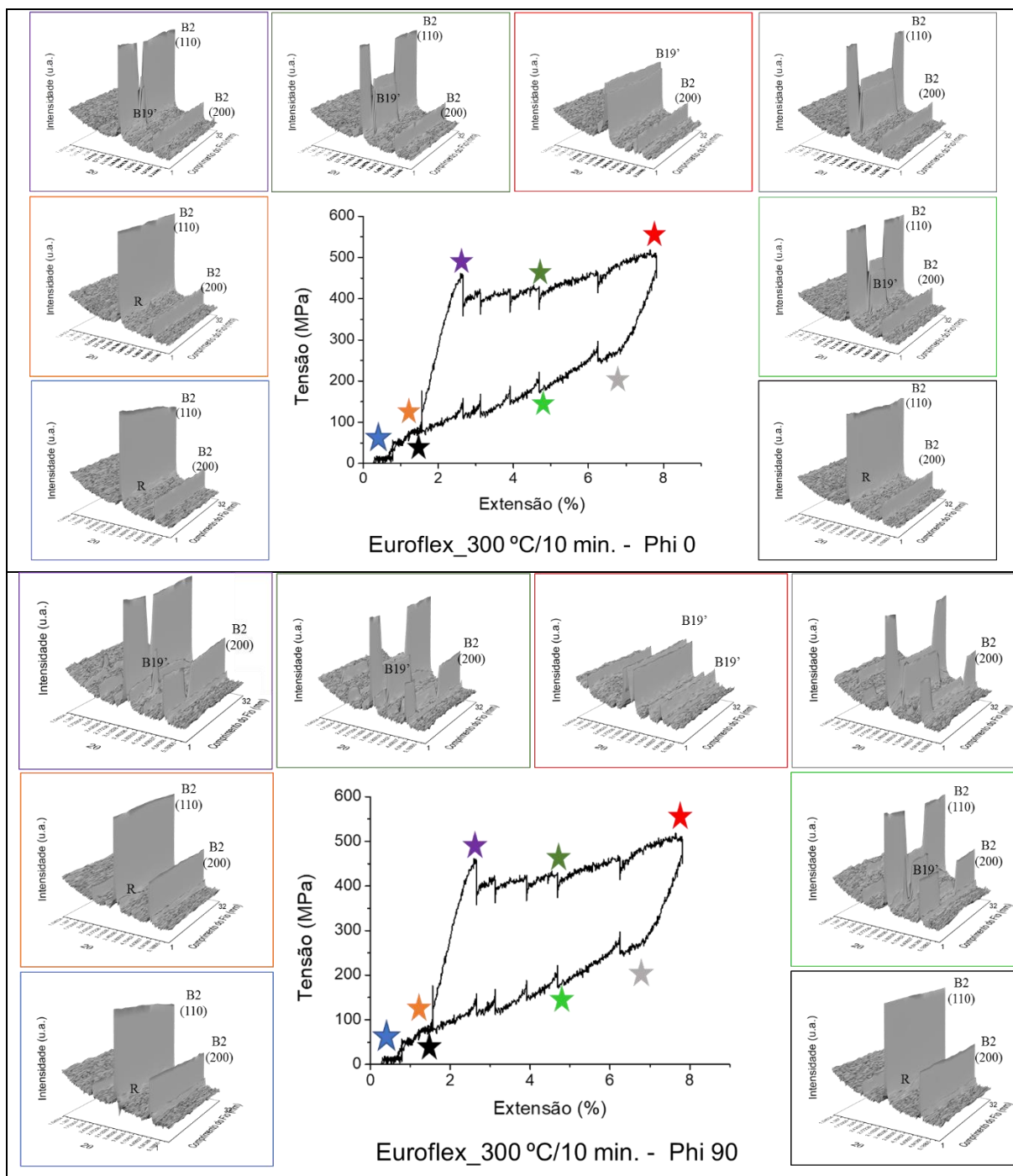


Figura 3.14- Análise de DRX, Cyclestep, por radiação de sincrotrão *in situ* durante o teste de tração do fio de Ni-Ti com gradiente funcional.

No início do ensaio de carga/descarga, a amostra é constituída, maioritariamente, por austenite. Durante a carga, a intensidade dos picos B2 diminui. A presença de Fase R é observada desde o início do ensaio. Na curva de tensão a partir de 2,7% de deformação (estrela vermelha) (onde se inicia o patamar de transformação martensítica) começa a se observar o aparecimento de B19', que começa a partir do centro. Isto acontece devido a ser na parte central do fio onde se desenvolvem as mais altas temperaturas, ocorrendo a formação de B19' pela modificação da fase R em B19'.

Quando a deformação alcança os 7,8%, (estrela vermelha) o fio encontra-se completamente martensítico (B19').

Do mesmo modo, o comportamento inverso é observado com o descarregamento das tensões. Com a diminuição da percentagem de deformação nota-se um aumento da intensidade do pico de B2 e uma diminuição da intensidade do pico de B19'. Observa-se uma reversibilidade de transformações, tanto da fase R quanto de B19'.



Aquando da carga, a transformação martensítica ocorre do meio do fio para as extremidades. Este comportamento está de acordo com os tratamentos térmicos localizados realizados na amostra devido ao mesmo promover o aparecimento de Fase R. Durante a descarga, o comportamento é invertido, conforme era de se esperar.

Na figura 3.14 é possível observar uma diferença na orientação cristalográfica do pico B19'. Além dessa diferença, pode-se observar uma diferença nas intensidades do pico B2 (110) e (200). Essa orientação cristalográfica pode ser observada, em maiores detalhes, na figura 3.15 pelos difratogramas do ensaio de Cyclestep para a amostra tratada localmente a 300 °C durante 10 minutos.

No início do ensaio de tração (estrela azul) a amostra encontra-se austenítica, deste modo (como já mencionado anteriormente) não é possível observar picos referentes a B19'. Por outro lado, o pico B2 (200) encontra-se com maior intensidade em Phi 90, mas o pico B2 (110) encontra-se intensificado em Phi 0. Para 1,6 % de deformação (estrela laranja), a transformação martensítica ainda não começou a ocorrer, logo, tal como para a estrela azul ainda não é possível notar picos de B19'. Em contrapartida, nota-se uma maior intensidade do pico B2 (110) para Phi 0 e o pico B2 (200) encontra-se mais pronunciado para Phi 90.

Quando se atinge 2,72% de deformação (estrela roxa), a transformação martensítica começa a acontecer, deste modo já é possível observar picos de B19'. Esses picos B19' encontram-se mais intensos em Phi 0 e é possível observar uma diminuição da intensidade de B2 (110) pelo aparecimento de B19' (já mencionado acima). O pico B2 (200) possui uma intensidade muito superior em Phi 90. No meio do patamar transformação, a 4,0 % de deformação (estrela verde), os picos B19' apresentam-se com uma maior intensidade em Phi 0. O pico B2 (110) encontra-se com uma intensidade maior para Phi 0. Por outro lado, em Phi 90, o pico B2 (200) possui maior intensidade mesmo após a transformação de fase para B19' já se ter iniciado.

Com o final do patamar, ao atingir 8% de deformação (estrela vermelha), nota-se uma completa conversão do pico B2 (110) em B19'. Aquando da descarga, a 6,4 % de deformação (estrela cinzenta), está-se perante o início da transformação martensítica inversa, portanto o pico B2 (200) encontra-se com maior intensidade em Phi 90.

Durante o ensaio de tração, observa-se (figura 3.15), pelos difratogramas no centro do fio para a orientação Phi 0, o aparecimento dos picos de B19' (110), (002), (020), (111) e (021). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por M. Hasan [20]. Por outro lado, para os planos perpendiculares à direção de tração (Phi 90), observa-se o aparecimento dos picos (110), (002) e (111) de B2.

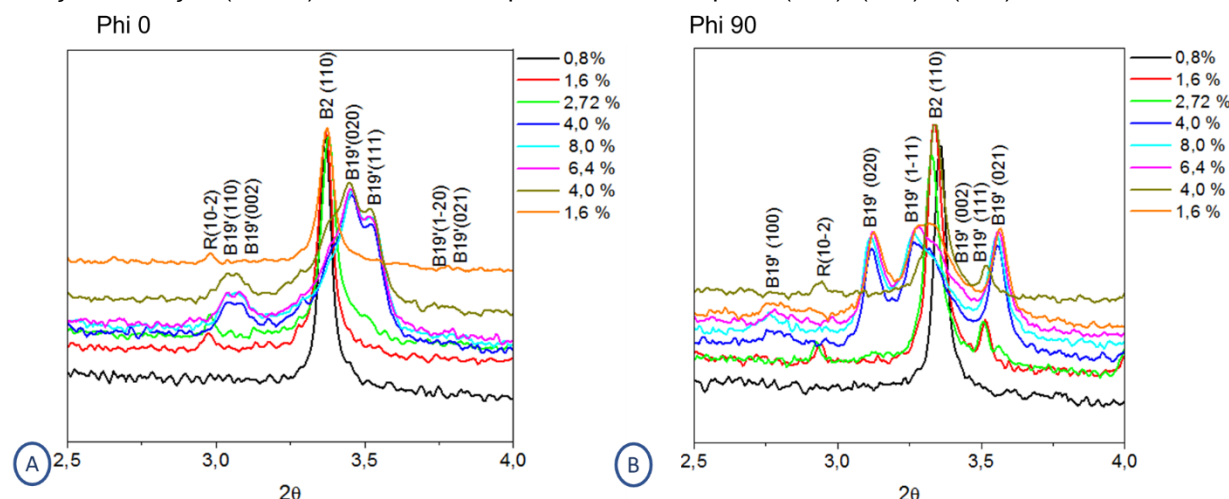


Figura 3.15 – Difratogramas dos ensaios Cyclestep para a amostra Euroflex\_0,4\_AR\_TL\_300\_10. Sendo **A** referente à orientação Phi 0 e **B** à orientação Phi 90.

Por fim, a amostra que apresenta um gradiente funcional mais evidenciado é a amostra tratada a 300 °C durante 30 minutos.

### 3.2.2 – Tratamentos a 350 °C

Para os tratamentos localizados a 350 °C, o comportamento da amostra é muito semelhante ao comportamento da mesma para o tratamento localizado a 300 °C, contudo, nas amostras tratadas localmente a 350 °C, pelos ensaios Sscan na Figura 3.10 c e d, é menos notório o gradiente funcional. Por outro lado, o gradiente funcional se faz notar com maior evidência nos ensaios de tração.

Pela observação das curvas de caracterização térmica na Figura 3.16 e 3.17 em conjunto com a Tabela 3.7, pode-se concluir que existe um aumento das temperaturas de transformação, tal como ocorre no tratamento localizado a 300 °C.

### 350\_10min

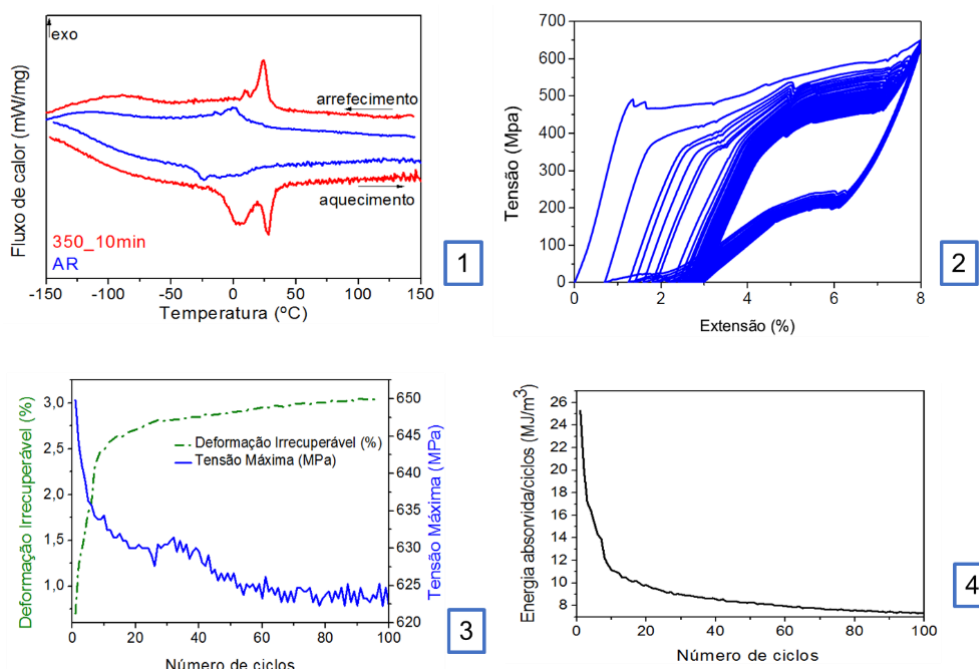


Figura 3.16 - Ensaio referente à amostra tratada localmente a 350 °C durante 10 minutos. 1- Curva de caracterização térmica, para determinação de temperaturas de transformação, 2- Curva de tração, 3- Curva de tensão máxima e deformação irrecuperável, em função do número de ciclos e 4 – Curva de andamento da energia absorvida por número de ciclo.

### 350\_30min

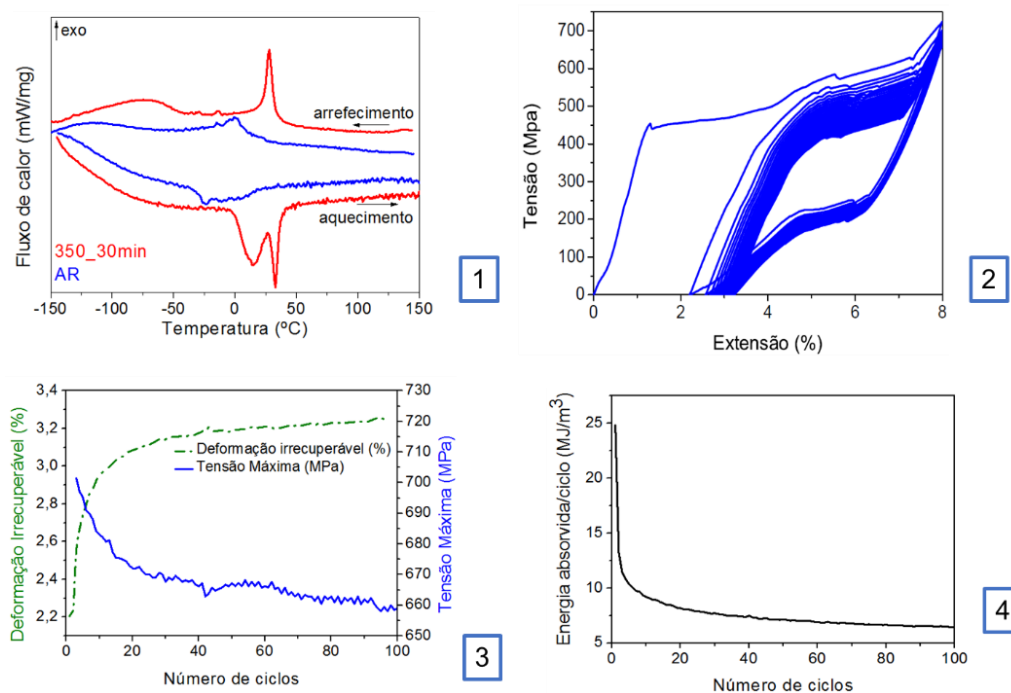


Figura 3.17 - Ensaio referente à amostra tratada localmente a 350 °C durante 30 minutos. 1- Curva de caracterização térmica, para determinação de temperaturas de transformação, 2- Curva de tração, 3- Curva de tensão máxima e deformação irrecuperável, em função do número de ciclos e 4 – Curva de andamento da energia absorvida por número de ciclo.



Tabela 3.7 - Temperaturas de transformação das amostras como recebida (AR), e com tratamentos localizados a 350 °C durante 10 e 30 minutos. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.

Amostra	Aquecimento (°C)						Arrefecimento (°C)					
	R's	R'p	R'f	As	Ap	Af	Rs	Rp	Rf	Ms	Mp	Mf
AR	-32,4	-23,7	-18,6	-11,0	3,1	17,9	16,2	0,0	-9,7	-104,2	-115,5	-144,5
350_10 min	-9,4	5,1	13,2	2,8	27,5	32,1	28,5	22,9	16,6	-55,6	-89,8	-137,7
350_30 min	1,6	14,3	19,5	28,6	32,1	35,9	31,9	27,5	23,5	-51,0	-75,5	-127,3

No começo do ensaio, ambas as amostras permitem absorver a mesma quantidade de energia, porém, com o aumento do número de ciclagens a que as amostras são submetidas, a energia absorvida diminui. As energias absorvidas em ambas as amostras estão representadas nas figuras 3.16 e 3.17. No final do ensaio de tração, a amostra tratada a 350 °C/10 min possui uma tensão máxima e um valor de deformação irreversível inferiores à amostra tratada a 350 °C/30 min (622,29 MPa e 3,04 % para 350 °C\_10 min e 658,98 MPa e 3,27 % para 350 °C\_30 min), contudo a amostra com um tempo de envelhecimento de 10 minutos possui um maior valor de energia absorvida no final dos 100 ciclos aos quais as amostras foram submetidas (7,33 MJ/m<sup>3</sup> para 350 °C/10 min e 6,43 MJ/m<sup>3</sup>)

### 3.2.3 – Tratamentos a 400 °C

Em primeira análise é possível observar, na Figura 3.18 e 3.19 e pela Tabela 3.8, que ocorre uma evolução das temperaturas de transformação com o aumento do tempo de tratamento.

Deste modo, pode-se concluir que existe uma sobreposição de transformações em aquecimento, isto é, as transformações B19' -> R, R -> B2 ocorrem a temperaturas muito próximas, fazendo com que os picos se sobreponham parcialmente.

Em relação às temperaturas de transformação, as mesmas evoluem para maiores temperaturas à medida que se aumenta o tempo de tratamento, como pode ser observado na Tabela 3.8 abaixo.

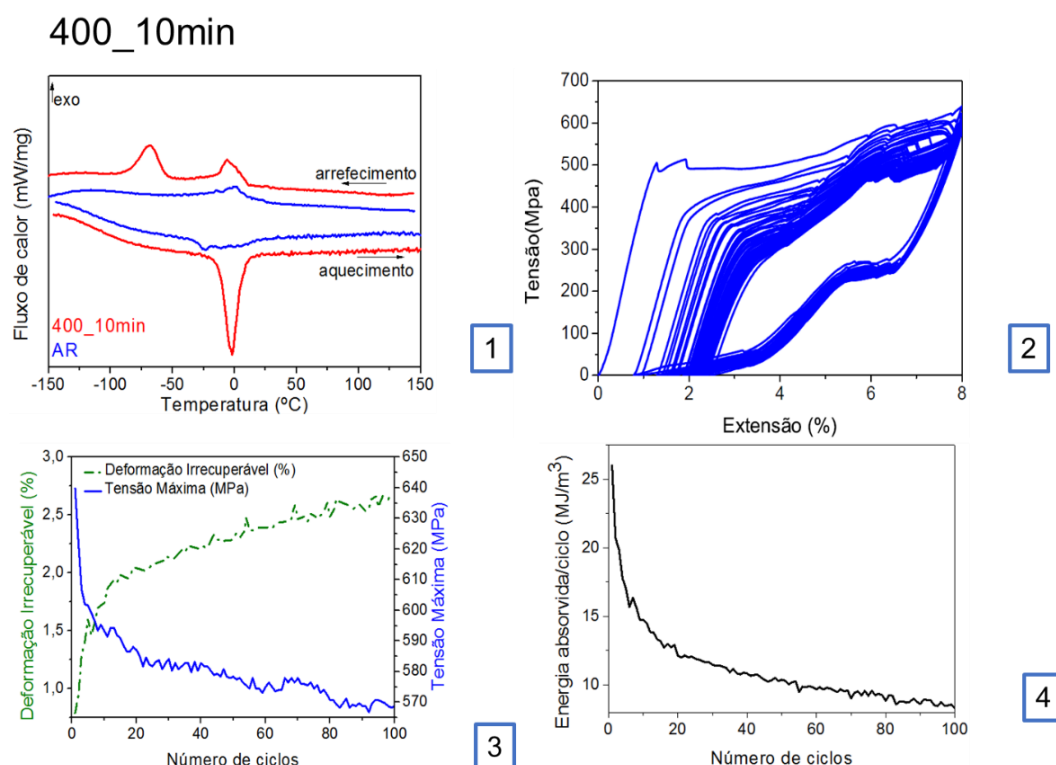


Figura 3.18 - Ensaio referente à amostra tratada localmente a 400 °C durante 10 minutos.

- 1- Curva de caracterização térmica, para determinação de temperaturas de transformação,
- 2- Curva de tração, 3- Curva de tensão máxima e deformação irreversível, em função do número de ciclos e 4 – Curva de andamento da energia absorvida por número de ciclo.

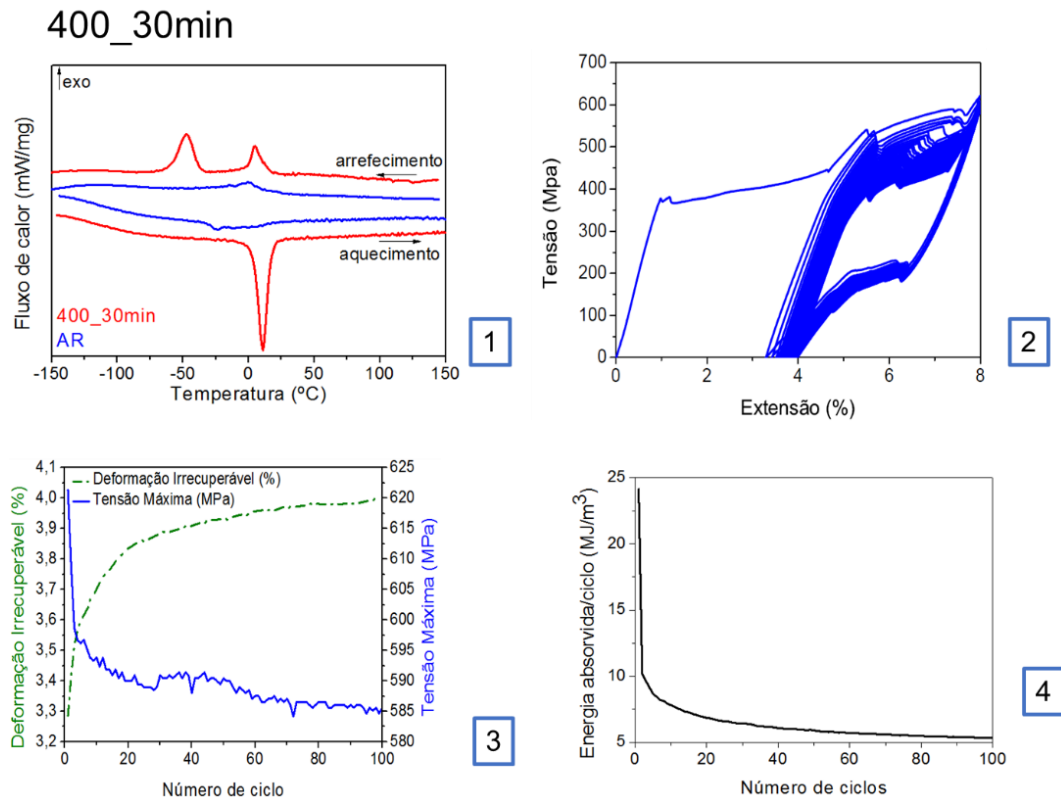


Figura 3.19 - Ensaio referente à amostra tratada localmente a 400 °C durante 10 minutos.

1- Curva de caracterização térmica, para determinação de temperaturas de transformação, 2- Curva de tração, 3- Curva de tensão máxima e deformação irrecuperável, em função do número de ciclos e 4 – Curva de andamento da energia absorvida por número de ciclo.

Tabela 3.8 - Temperaturas de transformação das amostras como recebida (AR), e com tratamentos localizados a 350 °C durante 10 e 30 minutos. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.

Amostra	Aquecimento (°C)						Arrefecimento (°C)					
	R's	R'p	R'i	As	Ap	Ar	Rs	Rp	Ri	Ms	Mp	Mi
AR	-32,4	-23,7	-18,6	-11,0	3,1	17,9	16,2	0,0	-9,7	-104,2	-115,5	-144,5
400 10 min	-11,8	X	X	X	X	6,2	11,4	-6,2	-12,6	-58,5	-67,5	-84,0
400 30 min	4,4	X	X	X	X	17,2	13,0	4,8	0,5	-37,5	-47,2	-59,6

Ao tratar dos ensaios de tração, representados na Figura 3.18 e 3.19, nota-se que a amostra tratada termicamente durante 10 minutos apresenta deformação irrecuperável mais faseada ao longo dos ciclos.

Por outro lado, a amostra com tratamento localizado a 400 °C durante 30 minutos estabiliza após um menor número de ciclos, quando comparada com a amostra tratada a 10 minutos.

Pode-se observar que a amostra tratada durante 30 minutos possui um valor superior de tensão máxima e deformação irrecuperável (568,70 MPa e 2,70 % para 400 °C\_10 min e 585,60 MPa e 3,99 % para 400 °C\_30 min). Contudo, a amostra com tempo de envelhecimento de 10 minutos possui uma maior quantidade de energia absorvida ao fim de 100 ciclos (8,32 MJ/m<sup>3</sup> para 400 °C\_10 min e 5,33 MJ/m<sup>3</sup> para 400 °C\_30 min).

Com o DRX Sscan é possível observar que a mesma possui um gradiente funcional bem pronunciado ao longo do fio, com o aumento do pico de B19' à medida que B2 diminui, como pode ser observado pela Figura 3.10e, para Phi 90.

Por fim, a amostra que apresenta um gradiente funcional mais evidenciado é a amostra tratada a 400 °C durante 10 minutos.

### 3.2.4 – Tratamentos localizados com duração de 10 minutos

Neste subcapítulo os tratamentos térmicos localizados irão ser em termos de temperaturas de tratamento, para o tempo de envelhecimento de 10 minutos.

Com os tratamentos térmicos localizados, verificam-se alterações significativas das temperaturas de transformação.

Por outro lado, em arrefecimento, os picos de transformação tendem a ficar menos definidos e diminuindo as suas temperaturas de transformação tal como em aquecimento, como pode se constatar pela tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Temperaturas de transformação das amostras como recebida (AR), e com tratamentos localizados durante 10 minutos, para as temperaturas de 300 °C, 350 °C e 400 °C. “X” corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.

Amostra	Aquecimento (°C)						Arrefecimento (°C)					
	R's	R'p	R'f	As	Ap	Af	Rs	Rp	Rf	Ms	Mp	Mf
AR	-32,4	-23,7	-18,6	-11,0	3,1	17,9	16,2	0,0	-9,7	-104,2	-115,5	-144,5
300_10 min	-6,9	2,9	11,1	19,8	31,2	41,4	38,8	25,9	12,1	-71,6	-108,2	-130,5
350_10 min	-9,4	5,1	13,2	2,8	27,5	32,1	28,5	22,9	16,6	-55,6	-89,8	-137,7
400_10 min	-11,8	X	X	X	X	6,2	11,4	-6,2	-12,6	-58,5	-67,5	-84,0

Há um aspeto curioso que pode ser observado nas amostras tratadas a 300 °C e 350 °C, a um tempo constante de 10 minutos. Verifica-se, que as transformações ocorrem a maiores temperaturas e nota-se, em aquecimento, uma aproximação dos picos de modo a se sobreporem, contudo, na amostra com tratamento localizado a 400 °C nota-se uma diminuição das temperaturas de transformação. Este efeito pode estar associado a uma grande parte da recristalização e alívio de tensões do material que ocorreu a esta temperatura, e não é verificado nas restantes temperaturas. De acordo com A.R. Pelton *et al.* os envelhecimentos a 400 °C promovem uma mudança mais significativa nas temperaturas de transformação [4].

Na Figura 3.20 encontram-se as curvas de deformação irreversível e tensão máxima em função do número de ciclos de carga/descarga. Nela pode-se observar que a amostra tratada a 350 °C/10 min possui o maior valor de deformação irreversível, quando comparada com os as outras amostras com tratamentos a 300 °C/10 min e 400 °C/ 10 min, o mesmo acontece para os valores de tensão máxima, sendo superior na amostra tratada a 350 °C/10 min. Os valores de tensão máxima e deformação irreversível para as amostras são, respetivamente: 552,29 MPa e 1,24 % para a amostra com tratamento a 300°C/10 min, 622,29 MPa e 3,04 % para a amostra tratada a 350 °C/10 min e 568,70 MPa e 2,70 % para a amostra com tratamento localizado a 400 °C/10 minutos.

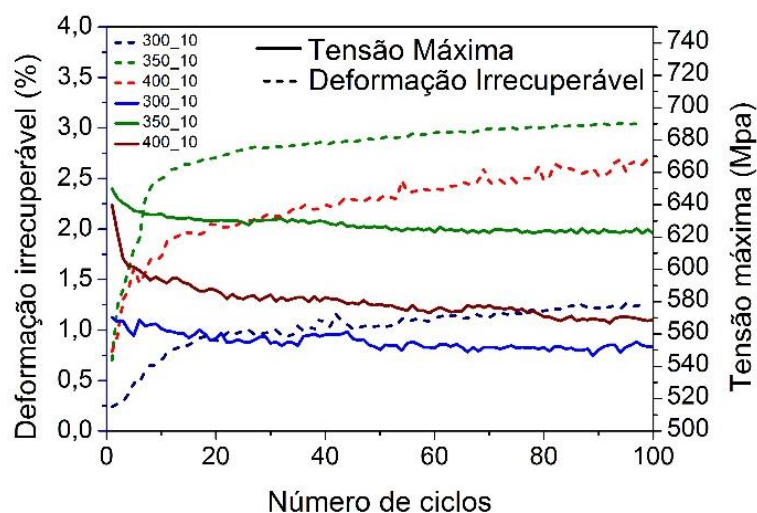


Figura 3.20 – Curvas de tensão máxima e Deformação irreversível para as amostras tratadas localmente. A azul encontram-se as curvas para a amostra tratada a 300 °C, a verde a amostra tratada a 350 °C e a vermelho as curvas referentes a amostra tratada a 400 °C. Os três tratamentos foram efetuados durante 10 minutos.

Em relação à energia absorvida, Figura 3.21, é notório que a amostra tratada localmente a 350 °C/ 10 min possui um menor valor de energia absorvida (7,33 MJ/m<sup>3</sup>), após 100 ciclos, quando comparada com as amostras tratadas a 300 °C e 400 °C.

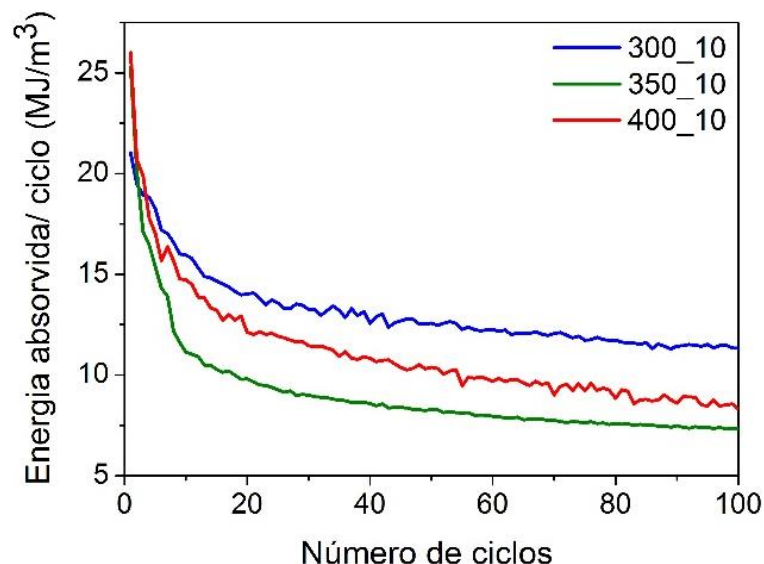


Figura 3.21 – Curvas da energia absorvida em função do número de ciclos para as amostras tratadas a 300 °C/10 min (curva a azul), 350 °C/10 min (curva a verde) e 400 °C/10 min (curva a vermelho).

Os valores de energia absorvida ao fim de 100 ciclos são, respetivamente: 11,32 MJ/m<sup>3</sup> para 300°C/10 min, 7,33 MJ/m<sup>3</sup> para 350 °C/10 min e 8,32 MJ/m<sup>3</sup> para 400 °C/10 min.

Portanto, a amostra tratada a 350 °C durante 10 minutos possui os valores de tensão máxima e deformação irrecuperável superiores às amostras tratadas a 300 °C e 400 °C, durante 10 minutos, contudo, possui o menor valor de energia absorvida após 100 ciclos.

### 3.2.5 – Tratamentos localizados com duração de 30 minutos

Aqui apresentam-se as comparações das amostras com tratamentos localizados às temperaturas de 300 °C, 350 °C e 400 °C, todas com um tempo de envelhecimento de 30 minutos.

Com a figura 3.13, 3.17, 3.19, é possível observar as curvas de caracterização das amostras com tratamento térmico localizado durante 30 minutos, bem como a amostra AR.

Em arrefecimento, verifica-se que as temperaturas de  $R_s$  diminuem e  $M_s$  aumentam, com o aumento da temperatura de tratamento. As temperaturas de transformação  $A_s$  aumentam relativamente à amostra no estado de partida, no caso das amostras a 300 °C e 350 °C.

Pode-se afirmar que com o maior tempo de tratamento, há uma estabilização da temperatura de tratamento ao longo do fio, promovendo uma maior quantidade de precipitação e alterando as temperaturas de transformação.

Tabela 3.10 - Temperaturas de transformação das amostras como recebida (AR), e com tratamentos localizados durante 30 minutos, para as temperaturas de 300 °C, 350 °C e 400 °C. "X" corresponde aos valores de temperaturas indefinidos ou não existem.

Amostra	Aquecimento						Arrefecimento					
	$R'_s$	$R'_p$	$R'_f$	$A_s$	$A_p$	$A_f$	$R_s$	$R_p$	$R_f$	$M_s$	$M_p$	$M_f$
AR	-32,4	-23,7	-18,6	-11,0	3,1	17,9	16,2	0,0	-9,7	-104,2	-115,5	-144,5
300_30 min	-0,1	11,6	22,1	34,8	39,3	44,4	40,4	34,9	29,3	-43,8	X	-110,7
350_30 min	1,6	14,3	19,5	28,6	32,1	35,9	31,9	27,5	23,5	-51,0	-75,5	-127,3
400_30 min	4,4	X	X	X	X	17,2	13,0	4,8	0,5	-37,5	-47,2	-59,6

Para os ensaios de tração, Figura 3.22, pode-se observar que a amostra tratada a 400 °C/30 min possui o valor de deformação irrecuperável superior às amostras tratadas a 300 °C/30 min e 350 °C/30 min, contudo, a mesma apresenta um valor inferior de tensão máxima que as restantes amostras. Esses valores de deformação irrecuperável e tensão máxima são, respetivamente: 2,74 % e 655,12 MPa para 300 °C/30 min, 3,27 % e 658,98 MPa para 350 °C/30 min e 3,99 % e 585,60 MPa para 400 °C/30 min.

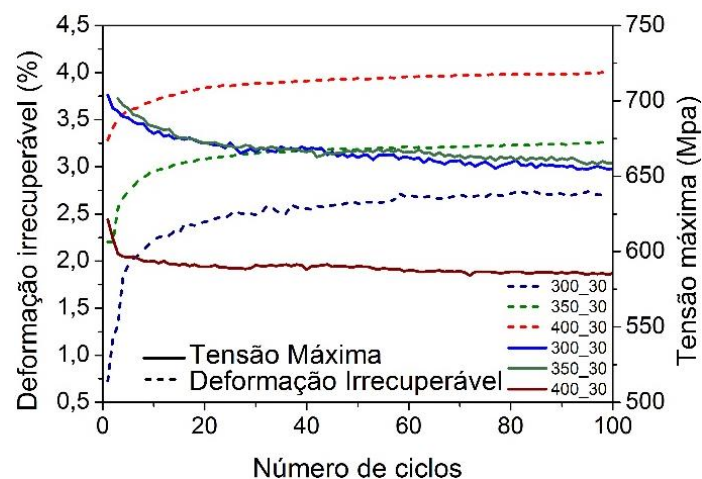


Figura 3.22 - Curvas de tensão máxima e Deformação irreversível para as amostras tratadas localmente. A azul encontram-se as curvas para a amostra tratada a 300 °C, a verde a amostra tratada a 350 °C e a vermelho as curvas referentes a amostra tratada a 400 °C. Os três tratamentos foram efetuados durante 30 minutos.

Em relação à energia absorvida, ao fim de 100 ciclos, Figura 3.23, é notório a diminuição da quantidade de energia absorvida com o aumento da temperatura de tratamento para um tempo de 30 minutos.

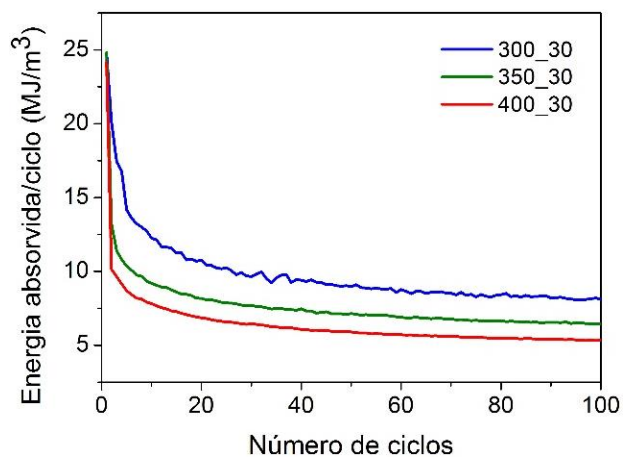


Figura 3.23 - Curvas da energia absorvida em função do número de ciclos para as amostras tratadas a 300 °C/30 min (curva a azul), 350 °C/30 min (curva a verde) e 400 °C/30 min (curva a vermelho).

Portanto, a amostra tratada a 400 °C/30 min possui o maior valor de deformação irreversível em comparação com as amostras tratadas a 300 °C e 350 °C, contudo a mesma possui o valor inferior de tensão máxima e energia absorvida por ciclo.

Em conclusão, de todos os tratamentos localizados efetuados no decorrer desta dissertação, a amostra que possui um gradiente funcional mais evidenciado é a amostra tratada a 400 °C durante 10 minutos. Isto pode-se observar claramente pelos ensaios de tração, no aparecimento de dois patamares de carga, característicos dos materiais com gradiente funcional.



## Capítulo 4 – Conclusão e Trabalho Futuro

A presente dissertação teve como objetivo a caracterização de uma liga de Ni-Ti, rica em níquel, na forma de arame com 0,4 mm de diâmetro de modo a se proceder a uma produção de um gradiente funcional. Conseguiu-se produzir e estudar os efeitos dos tratamentos localizados na amostra em estudo.

Com os ensaios realizados conclui-se que:

- As ligas Ni-Ti são fortemente influenciadas pelo modo como a transformação martensítica ocorre, e são dependentes da temperatura e do estado de deformação.
- A amostra no seu estado como recebida, AR, encontra-se parcialmente encruada.
- O tratamento térmico a 500 °C/30 min promoveu um alívio de tensões no material, de modo a diminuir o nível de encruamento. Por outro lado, o tratamento a 850 °C/30 min promoveu a uma dissolução dos precipitados na amostra, fazendo com que as transformações martensíticas ocorressem numa única etapa (B2  $\leftrightarrow$  B19').
- O gradiente funcional, por efeito de Joule ao longo do fio foi claramente colocado em evidência.
- Com os ensaios de DRX Sscan foi possível observar o gradiente funcional e com o Cyclestep constatou-se a reversibilidade da transformação martensítica
- As amostras localmente tratadas possuem os valores de deformação irreversível, tensão máxima e energia absorvida/ciclo identificados pela tabela 4.1 abaixo.
- A amostra que exibiu um maior gradiente funcional foi a amostra envelhecida a 400 °C com tempo de envelhecimento de 10 minutos.

Tabela 4.1 – Valores de deformação irreversível, tensão máxima e energia absorvida/ciclo para todas as amostras

Amostra	Deformação irreversível (%)	Tensão máxima (MPa)	Energia absorvida/ciclo (MJ/m <sup>3</sup> )
300_10	1,2	552	11,3
300_30	2,7	655	8,1
350_10	3,1	622	7,3
350_30	3,3	659	6,4
400_10	2,7	569	8,3
400_30	4,0	586	5,3

Nesta dissertação, os ensaios realizados são concordantes com os obtidos pelos autores Pelton *et al.*, D. Wolons *et al.*, o que nos estimula a prosseguir com trabalhos futuros.

Para trabalhos futuros, será interessante realizar ensaios para uma outra geometria como a secção retangular de modo a poder analisar mais detalhadamente aspectos relacionados com a adesão reforço (fita de liga com memória de forma) / matriz (polimérica), bem como a força de actuação.





## Capítulo 5 – Referências

- [1] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, and R. C. Wiley, "Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi", *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 5, pp. 1475–1477, 1963.
- [2] K. Otsuka and T. Kakeshita, "Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments", *MRS Bull.*, vol. 27, no. 02, pp. 91–100, 2002.
- [3] Q. Meng, H. Yang, Y. Liu, T. Nam, and D. Favier, "Ti–50.8at.% Ni wire with variable mechanical properties created by spatial electrical resistance over-ageing", *J. Alloys Compd.*, vol. 577, no. SUPPL. 1, pp. S245–S250, 2013.
- [4] A. R. Pelton, J. Dicello, and S. Miyazaki, "Optimisation of processing and properties of medical grade Nitinol wire", *Minim. Invasive Ther. Allied Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 107–118, Jan. 2000.
- [5] L. A. Santos, D. A. Pereira Reis, and J. Otubo, "Avaliação das temperaturas de transformação no DSC em liga NiTi após o envelhecimento com e sem carga.", *Proceedings 70º Congresso Anual da ABM, ABM Week, 17-21/08/2015, Rio de Janeiro, Brasil.*, pp. 2524–2532.
- [6] P.F. Rodrigues, P. Iácio, E. Camacho, S. Telmo, F.M.B. Fernandes, "Structural Characterization of Functionally Graded Shape Memory Alloys", *aceite para publicação em TMQ- Techniques, Methodologies and Quality*, pp. 1–11, 2018.
- [7] J. A. Shaw and S. Kyriakides, "Thermomechanical aspects of NiTi", *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 43, no. 8, pp. 1243–1281, 1995.
- [8] A. M. Pereira, "Deformação plástica severa por ECAP de ligas com memória de forma", *Tese de mestrado em Engenharia de Materiais, FCT/UNL*, 2013.
- [9] B. S. Shariat, Y. Liu, Q. Meng, and G. Rio, "Analytical modelling of functionally graded NiTi shape memory alloy plates under tensile loading and recovery of deformation upon heating", *Acta Mater.*, vol. 61, no. 9, pp. 3411–3421, 2013.
- [10] F. M. B. Fernandes, *Shape Memory Alloys - Processing, Characterization and Applications*, no. April 2013, InTech, Croácia, 2013.
- [11] K. Otsuka and X. Ren, "Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 5, pp. 511–678, 2005.
- [12] M. Nishida, C. M. Wayman, and T. Honma, "Precipitation Processes in Near-Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys", *Metall. Trans.*, vol. 17, no. 9, pp. 1505–1515, 1986.
- [13] J. Khalil-Allafi, A. Dlouhy, and G. Eggeler, "Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations", *Acta Mater.*, vol. 50, no. 17, pp. 4255–4274, 2002.
- [14] D. A. Miller and D. C. Lagoudas, "Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 308, no. 1–2, pp. 161–175, 2001.
- [15] J. P. Oliveira, R. M. Miranda, N. Schell, and F. M. B. Fernandes, "High strain and long duration cycling behavior of laser welded NiTi sheets", *Int. J. Fatigue*, vol. 83, pp. 195–200, 2016.
- [16] A. S. Mahmud, Y. Liu, and T. H. Nam, "Design of functionally graded NiTi by heat treatment", *Phys. Scr. T*, vol. T129, pp. 222–226, 2007.
- [17] F. Ferreira, "Produção e caracterização de materiais com gradiente funcional a partir de ligas com memória de forma", *Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, FCT/UNL*, 2015.
- [18] P. Šittner, P. Lukáš, V. Novák, M. R. Daymond, and G. M. Swallowe, "In situ neutron diffraction studies of martensitic transformations in NiTi polycrystals under tension and compression stress", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 378, no. 1–2 SPEC. ISS., pp. 97–104, 2004.
- [19] O. Benafan, A. Garg, R. D. Noebe, H. D. Skorpenske, K. An, and N. Schell, "Deformation characteristics of the intermetallic alloy 60NiTi", *Intermetallics*, vol. 82, pp. 40–52, 2017.
- [20] M. Hasan, W.W. Schmahl, K. Hackl, R. Heinen, J. Frenzel, S. Gollerthan, G. Eggeler, M. Wagner, J. Khalil-Allafi, A. Baruj, "Hard X-ray studies of stress-induced phase transformations of superelastic NiTi shape memory alloys under uniaxial load", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 481–482, no. 1–2 C, pp. 414–419, 2008.
- [21] Hammersley A.P., Svensson S. O., Hanfland M., Fitch A. N. and Hausermann D. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*, vol. 14 235–248, 1996.
- [22] A. Radi, J. Khalil-Allafi, M. R. Etminanfar, S. Pourbabak, D. Schryvers, and B. Amin-Ahmadi, "Influence of stress aging process on variants of nano-Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>precipitates and martensitic transformation temperatures in NiTi shape memory alloy", *Mater. Des.*, vol. 142, no. 2017, pp. 93–100, 2018.
- [23] J. Uchil, F. M. B. Fernandes, and K. K. Mahesh, "X-ray diffraction study of the phase

- transformations in NiTi shape memory alloy”, *Materials Characterization*, vol. 58, no. 3, pp. 243–248, 2007.
- [24] D. Wolons, F. Gandhi, and B. Malovrh, “Experimental Investigation of the Pseudoelastic Hysteresis Damping Characteristics of Shape Memory Alloy Wires”, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 9, no. 2, pp. 116–126, 1998.
- [25] M. C. Piedboeuf, R. Gauvin, and M. Thomas, “Damping Behaviour of Shape Memory Alloys: Strain Amplitude, Frequency and Temperature Effects”, *J. Sound Vib.*, vol. 214, no. 5, pp. 885–901, 1998.

## Anexos

### Método das tangentes

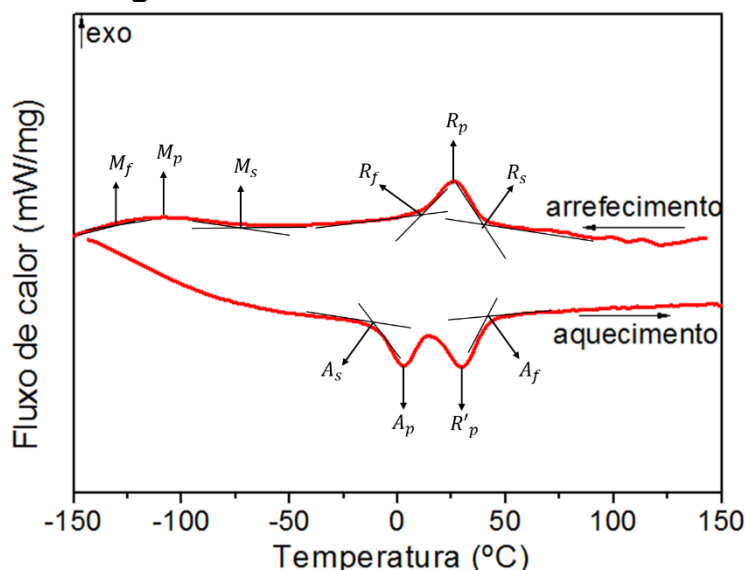


Figura 1 - Exemplo de utilização do método das tangentes para a amostra Euroflex\_0,4\_AR\_TL\_300\_10

Com o ensaio acima representado (figura 1), é possível observar um caso característico de ciclo de caracterização para determinação das temperaturas de transformação, no qual nota-se uma evidente sobreposição de fases em aquecimento. Com essa sobreposição, não é possível proceder à determinação de  $R'_s$  e  $R'_f$ .

Neste mesmo ensaio (figura 1) é notório a histerese térmica existente entre picos em aquecimento e arrefecimento. Para esta amostra a histerese é de aproximadamente 2,6 °C.

### Análise dos Ensaio de Caracterização das Temperaturas de Transformação

Para a caracterização dos valores de temperaturas de transformação, foi utilizado o equipamento NETSCH PROTEUS THERMAL ANALYSIS. Para tal, deve-se seguir as instruções abaixo evidenciadas, procedendo da mesma maneira para ambas as curvas, aquecimento e arrefecimento.

1º: Abrir o ensaio no programa DSC (ficheiro com extensão “.ngb-sd7”)

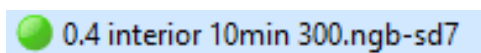


Figura 2 - Nome do ficheiro a ser utilizado no programa NETSCH PROTEUS THERMAL ANALYSIS.

2º: Converter os eixos de Energia (mW/mg) em função do tempo (min) para energia (mW/mg) em função da Temperatura (°C), com o auxílio de ícone (Figura 4 e 5):



Figura 3 – Ícone a clicar de modo a converter os eixos.

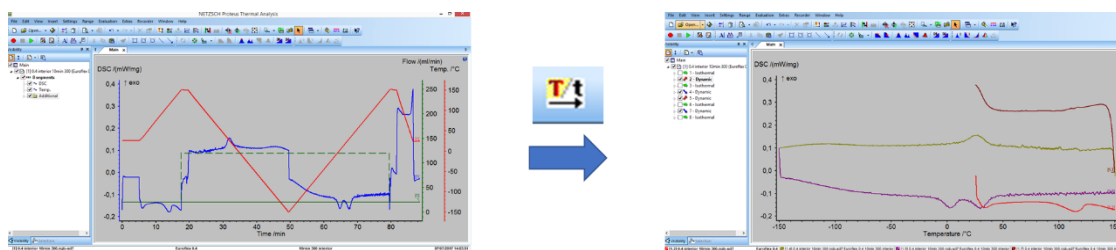


Figura 4 – Gráfico de energia em função do tempo (A). Gráfico de Energia em função da temperatura (B)

3º: Retirar o primeiro aquecimento e o último arrefecimento, visto não acrescentar qualquer informação ao ciclo de caracterização. Desmarcar os adicionais as curvas do ensaio de caracterização, uma vez que, dizem respeito ao fluxo de gases, como se pode observar na Figura 6.

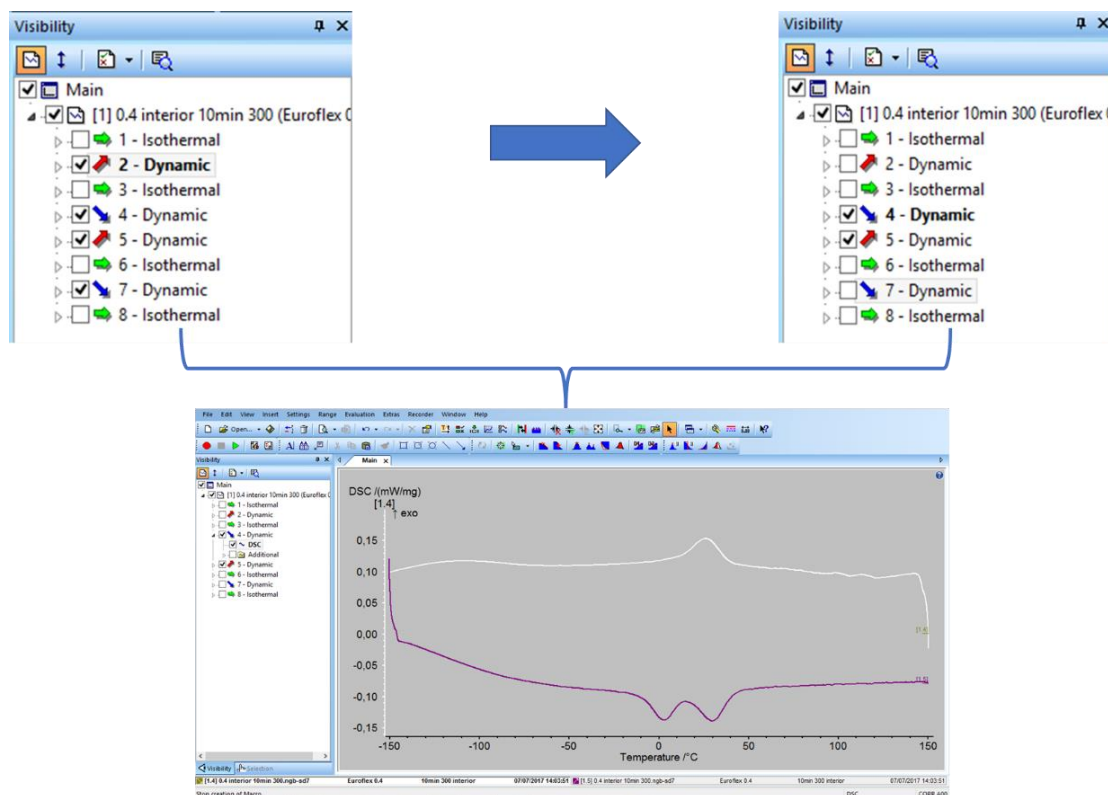


Figura 5 – Esquema representativo do 3º ponto.

4º: De forma a determinar a que temperatura a transformação de fase se inicia (*Onset*), aonde atinge 50 % da mesma (*Peak*) e, por fim, o valor de temperatura se cessa a transformação (*End*), deverá se proceder seleccionando o ícone que se pretende utilizar (Figura 7).

Ao seleccionar o ícone a utilizar, uma curva a tracejado e duas linhas verticais irão aparecer. A curva a tracejado diz respeito à primeira derivada e as duas linhas verticais irão delimitar o início e fim da transformação, como representado nas Figuras 8, 9 e 10.



Figura 6 - Ícones referentes ao *Onset* (A), *Peak* (B), *End* (C).

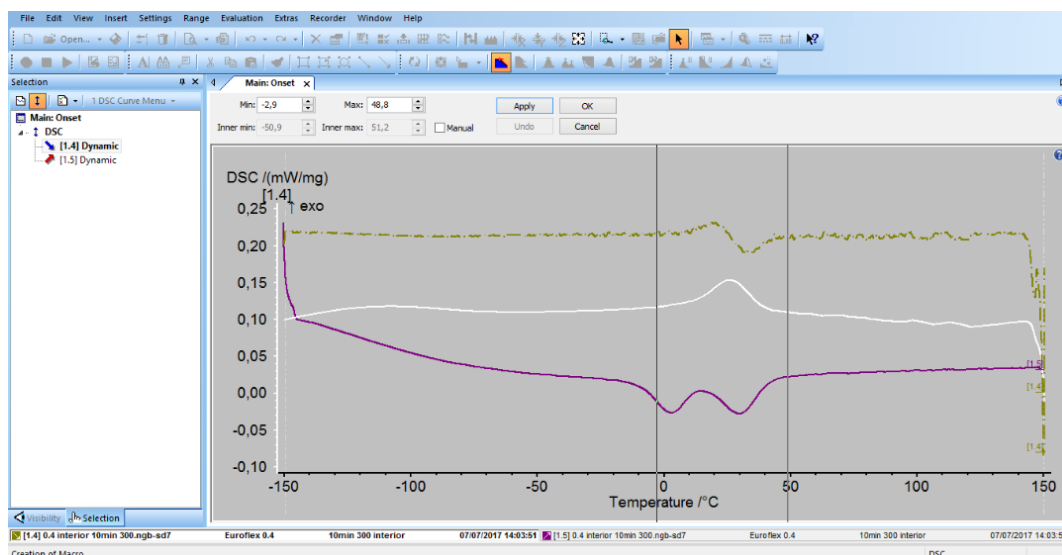


Figura 7 – Representação do *Onset*, com o cursor nas extremidades do pico de transformação.

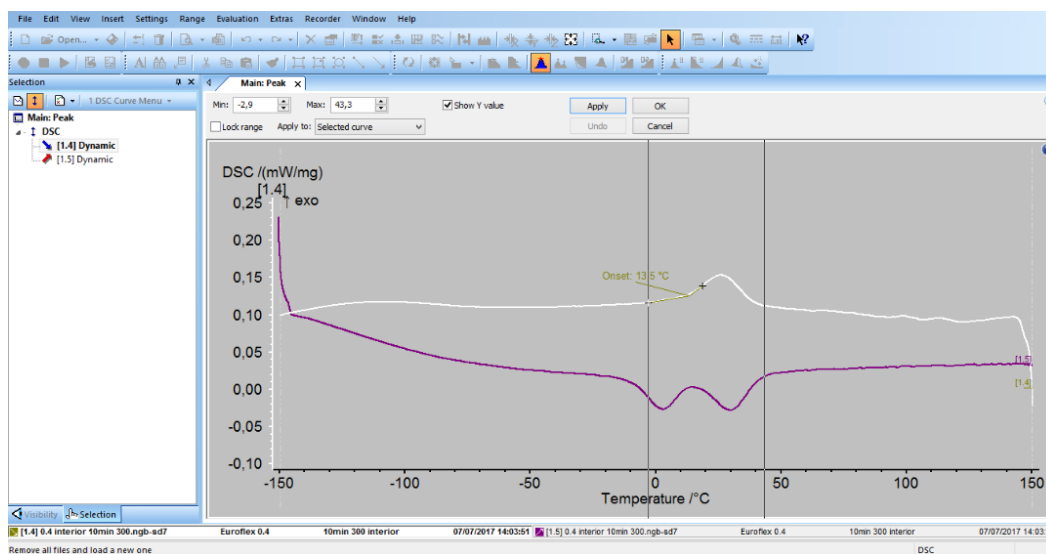


Figura 8 - Representação do *Peak*, com o cursor nas extremidades do pico de transformação.

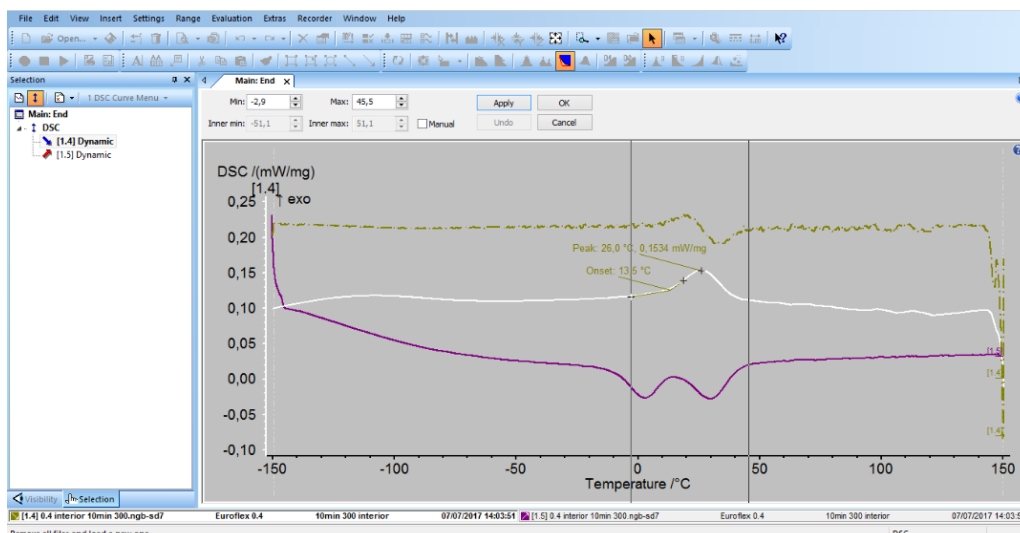


Figura 9 - Representação do *End*, com o cursor nas extremidades do pico de transformação.

## Determinação dos Rampas de aquecimento

Para a obtenção das rampas de aquecimento deve-se selecionar no 3º ponto a rampa de aquecimento que se pretende estudar.

## Determinação do patamar isotérmico do tratamento de envelhecimento

Para ser possível a observação do patamar isotérmico no programa NETSCH PROTEUS THERMAL ANALYSIS deve-se seguir os pontos abaixo.

1º: Deve-se proceder do mesmo modo que o primeiro ponto dos ensaios de caracterização.

2º: Após aberto o ensaio a ser estudado, deve-se desmarcar o ícone referente à temperatura e ao adicional, deixando somente o ícone do DSC marcado (Figura 11)

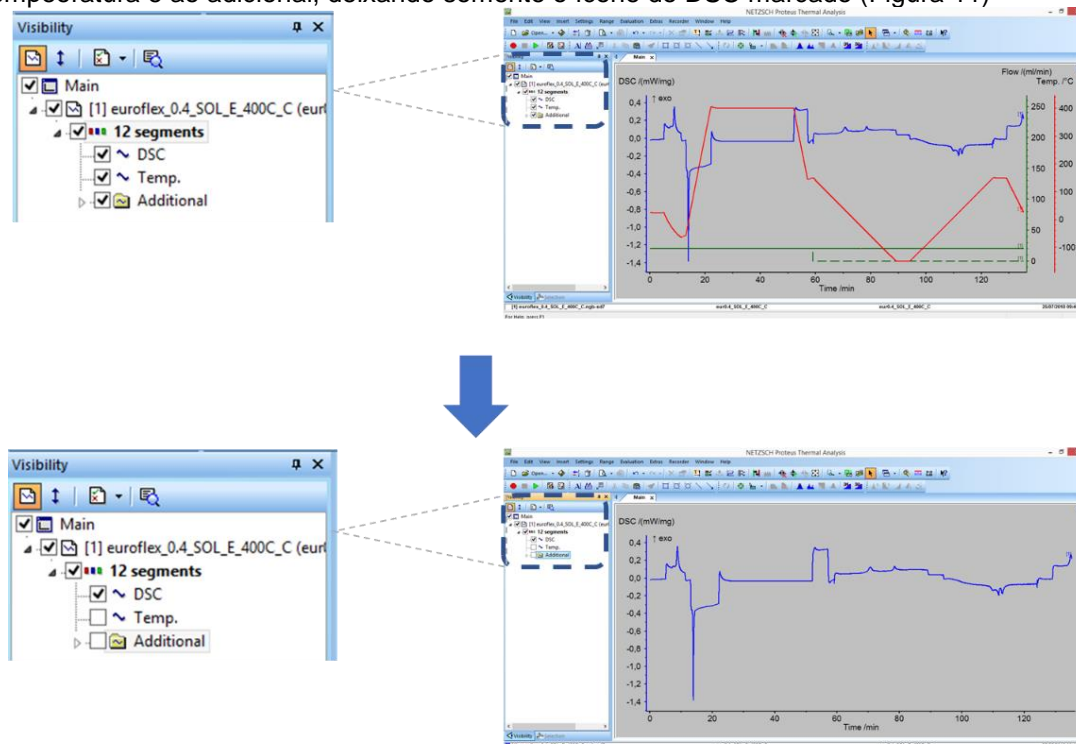


Figura 10 – Esquema representativo da escolha dos ícones a desmarcar.

**3º:** Converter, da mesma maneira do 2º ponto dos ciclos de caracterização (Figura 12).

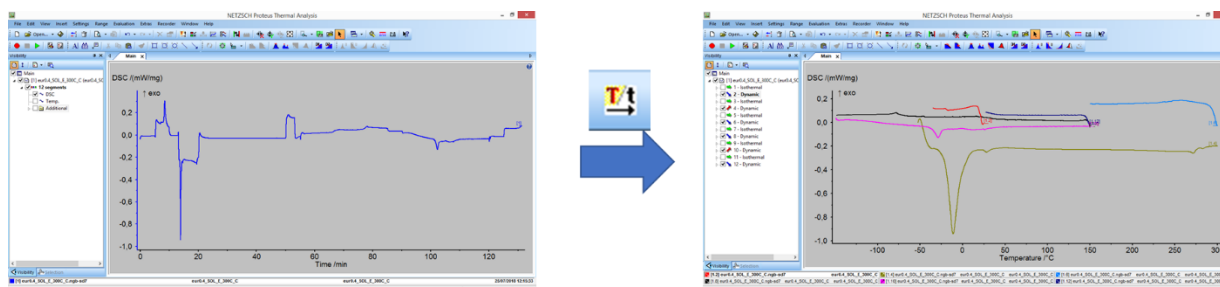


Figura 11 – Esquema representativo da conversão das curvas no DSC.

**4º:** Desmarcar todas as partes da curva e marcar, somente, o ícone referente a parte da curva isotérmica, Figura 13.

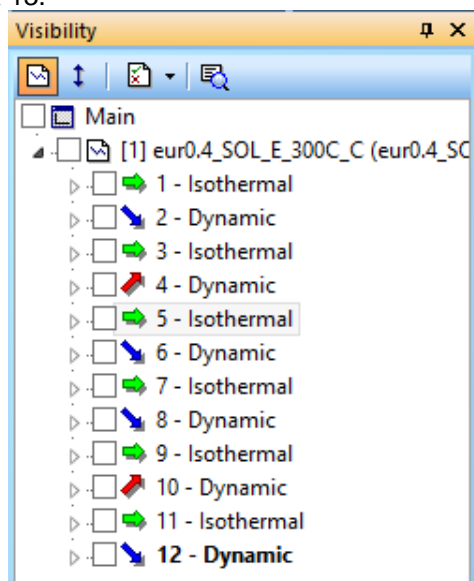


Figura 12 – Ícone a marcar.

**5º:** Aquando da marcação da parte isotérmica do ensaio, um aviso irá aparecer, deve-se clicar em “OK” de modo a transformar o eixo dos x em tempo (min), como observado na Figura 14.

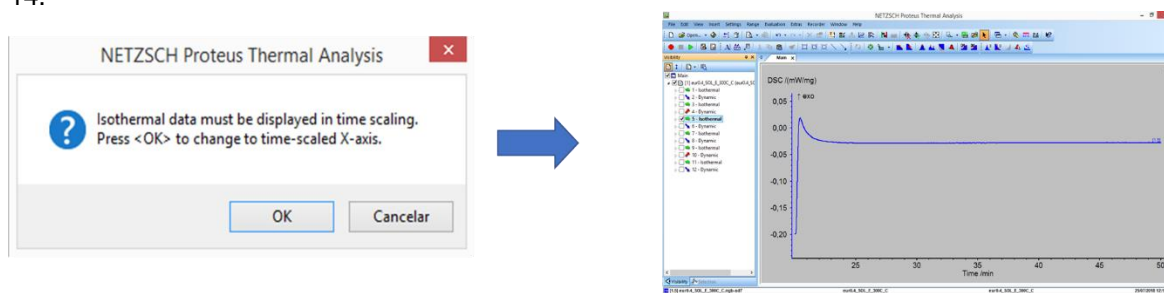


Figura 13 – Esquema representativo do patamar isotérmico após a mudança do eixo de x para tempo (min)

**6º:** Após o 5º ponto, deve-se utilizar o zoom de modo a apresentar a curva da maneira desejada.